

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**SÍNTESIS Y MODIFICACIÓN DE POLÍMEROS Y  
OLIGÓMEROS CONJUGADOS OBTENIDOS MEDIANTE LA  
CONDENSACIÓN DE CLAISEN-SCHMIDT**

PRESENTA:

**MC MANUEL ALEJANDRO GONZÁLEZ ÁBREGO**

TESIS

EN OPCIÓN AL GRADO DE  
DOCTOR EN INGENIERÍA DE MATERIALES

CD. UNIVERSITARIA

NOVIEMBRE DE 2020

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**SÍNTESIS Y MODIFICACIÓN DE POLÍMEROS Y  
OLIGÓMEROS CONJUGADOS OBTENIDOS MEDIANTE LA  
CONDENSACIÓN DE CLAISEN-SCHMIDT**

PRESENTA:

**MC MANUEL ALEJANDRO GONZÁLEZ ÁBREGO**

TESIS

EN OPCIÓN AL GRADO DE  
DOCTOR EN INGENIERÍA DE MATERIALES

CD. UNIVERSITARIA

NOVIEMBRE DE 2020





# UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN




FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA


**Universidad Autónoma de Nuevo León**  
**Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica**  
**Subdirección de Estudios de Posgrado**


Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la Tesis "Síntesis y Modificación de Polímeros y Oligómeros Conjugados Obtenidos Mediante la Condensación de Claisen-Schmidt", realizada por el alumno Manuel Alejandro González Ábrego, con número de matrícula 1286770, sea aceptada para su defensa como requisito para obtener el grado de Doctor en Ingeniería de Materiales.

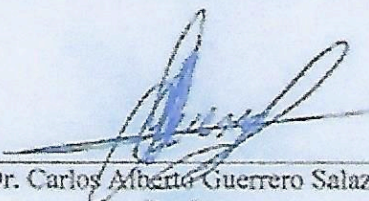
**El Comité de Tesis**

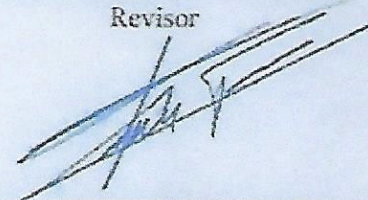
  
Dr. Virgilio Angel González González  
Director

  
Dr. Eduardo Manuel Arias Marín  
Co-Director

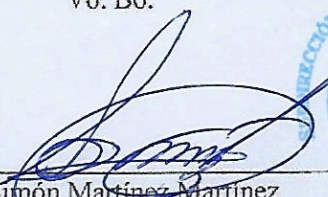
  
Dr. Netzahualpille Hernández Navarro  
Revisor

  
Dr. Marco Antonio Garza Navarro  
Revisor

  
Dr. Carlos Alberto Guerrero Salazar  
Revisor

  
Dr. Alejandro Torres Castro  
Revisor

Vo. Bo.

  
Dr. Simón Martínez Martínez  
Subdirector de Estudios de Posgrado



San Nicolás de los Garza, Nuevo León, agosto de 2020



Ciudad Universitaria Pedro de Alba s/n, C.P. 66455. A.P. 076 Suc. "F"  
San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México. Tels: (81) 8332 0903 /  
Com.: 8329 4020 / Fax: (81) 8332 0904

## **Agradecimientos**

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por la beca otorgada para la realización de estos estudios de Maestría.

A la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la Universidad Autónoma de Nuevo León, por permitirme realizar mis estudios en esta institución.

Al Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología de la Universidad Autónoma de Nuevo León, por las instalaciones prestadas para la realización del trabajo experimental del presente proyecto.

A los doctores Eduardo Arias e Ivana Moggio, del CIQA, por su apoyo y consejo durante los estudios de GPC y NMR.

A mi director de tesis, el Dr. Virgilio González González, por su guía y consejo durante el transcurso del proyecto de investigación.

A mis compañeros y amigos del Programa de Ingeniería de Materiales: Fernando Blanco, Patricia Hernández y, en particular, a Karen Bustos por los tiempos y experiencias compartidas.

A mi madre, Martha Delia Ábrego Rodríguez, y mi hermana, Karla Marcela González Ábrego, por su comprensión, su apoyo, su paciencia y, sobre todo, su amor. Gracias por todo, ustedes son mi ejemplo a seguir.

A todos ustedes, muchas gracias por acompañarme en esta experiencia.



# ÍNDICE

ÍNDICE DE ESQUEMAS .....	vii
ÍNDICE DE TABLAS .....	viii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	3
NOMENCLATURA DE PRODUCTOS .....	8
GLOSARIO DE FORMULAS MOLECULARES.....	10
RESUMEN .....	17
CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN.....	18
1.1 Generalidades de los polímeros conjugados .....	19
1.2. Aplicaciones de los polímeros conjugados. ....	21
1.3 Ventajas y limitantes. ....	22
1.4 Métodos de síntesis .....	24
1.5. La Condensación Aldólica.....	26
1.6 Modificaciones Post-Síntesis de los polímeros obtenidos .....	29
1.6.1 Reacción de Wittig.....	30
1.6.2 Reacción con Aminas Primarias e Hidroxilamina .....	31
1.7 Hipótesis .....	33
1.8 Objetivo .....	33
1.8.1 Objetivos específicos.....	33
1.9 Justificación.....	34
CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL .....	35

2.1 Materiales.....	35
2.3 Análisis Instrumental .....	46
2.4 Procedimientos de Síntesis.....	47
2.4.1. Síntesis de 1,4-bis(octiloxi)benceno .....	47
2.4.2. Síntesis de 1,4-bis(clorometil)-2,5-bis(octiloxi)benceno .....	48
2.4.3 Síntesis de 1,4-bis(octiloxi)tereftalaldehído .....	49
2.4.4. Polimerización de Claisen-Schmidt de dialdehídos y 2-cetonas alifáticas y alicíclicas .....	49
2.4.5. Polimerización de Claisen-Schmidt con 2-cetonas alcoólicas generadas in situ por medio de la reacción de Williamson .....	51
2.4.6. Preparación de iluros de fosfonio estabilizados .....	56
2.4.7. Modificación de Wittig sobre productos de Claisen-Schmidt.....	57
2.4.8. Modificación con aminas primarias sobre productos de Claisen- Schmidt.....	59
2.4.9. Modificación con hidroxilamina sobre productos de Claisen-Schmidt .....	61
<b>CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>63</b>
3.1 Efecto del Isómero de dialdehído sobre el polímero resultante de la condensación de Claisen-Schmidt.....	63
3.1.1. Caracterización estructural.....	64
3.1.2. Caracterización optoelectrónica .....	85
3.2. Efecto de la longitud de cadena lateral sobre el polímero resultante de la condensación de Claisen-Schmidt.....	92

3.2.1 Caracterización estructural .....	94
3.2.1. Caracterización optoelectrónica .....	99
3.3 Efecto del tipo de cetona utilizada. ....	106
3.3.1 Caracterización estructural .....	107
3.3.2. Caracterización Optoelectrónica. ....	112
3.4 Efecto de heteroátomos unidos a la cadena principal. ....	117
3.4.1 Caracterización estructural .....	118
3.4.2 Propiedades optoelectrónicas .....	119
3.5 Efecto de la presencia de cadenas laterales alcoxílicas en los grupos cetona de la cadena conjugada. ....	122
3.5.1 Caracterización estructural .....	123
3.5.2 Caracterización optoelectrónica .....	127
3.6 Efecto de la presencia de cadenas laterales alcoxílicas en el anillo aromático. ....	131
3.6.1 Síntesis del dialdehído 2,5-bis(octiloxi)tereftalaldehído .....	131
3.6.1.1 Síntesis de 1,4-bis(octiloxi)benceno .....	131
3.6.1.2 Síntesis de 1,4-bis(clorometil)-2,5-bis(octiloxi)benceno .....	134
3.6.1.3 Síntesis de 2,5-bis(octiloxi)tereftalaldehído .....	136
3.6.2 Síntesis de polímeros conjugados por medio de la condensación de Claisen-Schmidt con cadenas laterales alcoxílicas en el anillo aromático. .....	138
3.6.2.1 Caracterización Estructural .....	138
3.6.2.2 Propiedades Optoelectrónicas .....	149



3.7 Modificación de polímeros conjugados modificados mediante la reacción de Wittig .....	159
3.7.1 Preparación de iluros de fosfonio estabilizados. ....	159
3.7.2 Modificación de polímeros conjugados .....	162
3.7.2.1 Caracterización estructural .....	162
3.7.2.2 Propiedades optoelectrónicas.....	172
3.8 Preparación de polímeros conjugados modificados mediante la reacción con aminas .....	182
3.8.1 Caracterización Estructural .....	183
3.8.2 Propiedades optoelectrónicas .....	191
3.9 Preparación de polímeros conjugados modificados mediante la reacción con hidroxilamina. ....	199
3.9.1 Caracterización estructural.....	199
3.9.2 Propiedades optoelectrónicas .....	201
<b>CAPÍTULO 4 CONCLUSIONES.....</b>	<b>207</b>
Trabajo a futuro: .....	209
<b>ANEXOS.....</b>	<b>210</b>
ANEXO I CURVAS DE CALIBRACIÓN PARA DETERMINACION DE EFICIENCIA CUÁNTICA.....	211
ANEXO II TÍTULOS DE PATENTES .....	220
<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>227</b>

## ÍNDICE DE ESQUEMAS

Mecanismo general de la condensación aldólica. ....	27
Mecanismo general de la reacción de Wittig. ....	30
Mecanismo general de la reacción de carbonilos con iminas primarias. ....	32
Síntesis de polímeros de Claisen-Schmidt con isómeros de dialdehído. ....	36
Síntesis de polímeros de Claisen-Schmidt con distintas 2-cetonas. ....	37
Síntesis de polímeros de Claisen-Schmidt con cetonas alicíclicas. ....	38
Síntesis de polímeros de Claisen-Schmidt con cetonas con heteroátomos en el doble enlace. ....	39
Síntesis de polímeros de Claisen-Schmidt con alcoxicetonas generadas <i>in situ</i> por la reacción de Williamson. a) Ruta cloroacetona y b) ruta hidroxiacetona. ....	41
Síntesis de polímeros de Claisen-Schmidt con bOTFA. ....	42
Ruta sintética de 2,5-bis(octiloxi)tereftalaldehído. ....	42
Síntesis de iluros de fosfonio aromáticos para reacción de Wittig. ....	43
Modificación de polímeros conjugados mediante la reacción de Wittig. ....	44
Modificación de polímeros de Claisen-Schmidt con aminas primarias. ....	45
Modificación de polímeros de Claisen-Schmidt con hidroxilamina. ....	45
Síntesis de éteres de Williamson: posible reacción lateral indeseada. ....	117
Síntesis de 1,4-bis(octiloxi)benceno ....	131
Síntesis de 1,4-bis(clorometil)-2,5-bis(octiloxi)benceno. ....	134
Síntesis de 2,5-bis(octiloxi)tereftalaldehído. ....	136
Fórmula utilizada para la determinación de eficiencia cuántica. ....	158

## ÍNDICE DE TABLAS

Productos de condensación de Claisen-Schmidt de distintos isómeros de dialdehído con cetonas alifáticas y alicíclicas. ....	37
Productos de condensación de Claisen-Schmidt con grupos sustituyentes en el doble enlace olefínico. ....	40
Productos de modificación de Wittig con distintas sales de fosfonio sobre distintos polímeros base. ....	44
Productos de modificación con sustituyentes nitrogenados sobre el enlace carbonilo del polímero base .....	46
Productos de polimerización con cetonas alifáticas y alicíclicas .....	50
Productos de polimerización de Claisen-Schmidt con cetonas susceptibles a la reacción de Williamson .....	56
Preparación de iluros de fosfonio estabilizados.....	57
Modificación de Wittig de los productos de Claisen-Schmidt. ....	58
Modificación con aminas primarias sobre productos de Claisen-Schmidt.....	60
Modificación con aminas primarias sobre productos de Claisen-Schmidt.....	62
Deconvolución de cromatograma de oT12 en picos constitutivos.....	81
Deconvolución de cromatograma de mT12 en picos constitutivos.....	83
Deconvolución del cromatograma de pT12 en picos constitutivos.....	85
Desplazamientos de Stokes de la serie de 2-dodecanona con distintos isómeros de dialdehído. ....	92
2-cetonas alifáticas utilizadas para estudio de efecto de la longitud de cadena lateral.	92
Principales señales de IR identificadas en productos de condensación aldólica con 2-cetonas. ....	95
Deconvolución del cromatograma de pT11 en sus picos constitutivos. ....	98
Deconvolución del cromatograma de oTC6 en sus picos constituyentes.....	110
Principales señales de FT-IR identificadas en los productos obtenidos con cadenas laterales alcoxílicas.....	124
Principales señales de FT-IR identificadas en 1,4-bis(octiloxi)benceno.....	134
Principales señales de FT-IR identificadas en 1,4-bis(clorometil)-2,5-bis(octiloxi)benceno .....	136
Principales señales de FT-IR identificadas en 2,5-bis(octiloxi)tereftalaldehído.....	137



Productos obtenidos a mediante la reacción de Claisen-Schmidt de bOTFA con distintas cetonas. ....	138
Principales señales de FT-IR identificadas en polímeros conjugados obtenidos con bOTFA y TFA (para fines comparativos). ....	141
Deconvolución del cromatograma de pbOT12 en picos constituyentes. ....	146
Deconvolución del cromatograma de pbOTC6 en picos constituyentes. ....	147
Valores de eficiencia cuántica para materiales obtenidos con bOTFA y diversas cetonas. ....	158
Iluros de fosfonio estabilizados preparados.....	159
Listado de productos modificados mediante la reacción de Wittig. ....	162
Principales señales de FT-IR identificadas en los productos modificados mediante la reacción de Wittig. ....	163
Deconvolución del cromatograma de pT11WB en picos constitutivos ....	170
Deconvolución del cromatograma de pT11WN1 en picos constitutivos ....	171
QY de productos antes y después de modificación de Wittig.....	182
Listado de productos modificados con aminas primarias ....	182
Principales señales FT-IR identificadas en productos modificados con aminas primarias ....	186
Deconvolución del cromatograma de pT11NPh en sus picos constitutivos. ....	189
QY de productos antes y después de modificación con aminas primarias.....	199
Listado de productos modificados con hidroxilamina. ....	199
Principales señales FT-IR identificadas en productos modificados con hidroxilamina	200
QY de productos antes y después de modificarlos con hidroxilamina.....	206

## ÍNDICE DE FIGURAS

Ejemplos de polímeros conjugados. ....	19
Traslape de orbitales p para formar enlace $\pi$ . ....	19
Desdoblamiento de orbitales HOMO y LUMO en bandas. ....	20
Esquema de diodo emisor de luz polimérico (PLED). ....	21
Celda solar orgánica “freeOPV” desarrollada por la Universidad Tecnológica de Dinamarca.....	22
Proceso roll-to-roll utilizado en la impresión de módulos de celdas solares orgánicas. Tomado de [16]. ....	23
Espectros FT-IR de los productos de polimerización de Claisen-Schmidt de isómeros de dialdehído con a) butanona y b) 2-dodecanona. ....	64
Espectro NMR $^1\text{H}$ del polímero oT12.....	68
Espectro NMR $^1\text{H}$ del polímero mT12. ....	75
Espectro NMR $^1\text{H}$ del polímero pT12. ....	77
Cromatograma GPC del polímero oT12. ....	79
Cromatogramas GPC del polímero mT12. ....	82
Cromatogramas de polímero pT12. ....	84
Espectros UV-Vis de productos de polimerización de Claisen-Schmidt de butanona y 2-dodecanona con isómeros <i>orto</i> -, <i>meta</i> -, y <i>para</i> - del dialdehído.....	86
Determinación de Band gap óptico de muestras mT04 y pT04 en polvo. ....	88
Determinación de Band gap óptico de la serie de 2-dodecanona y oT04 disueltas en THF a 0.01 mg / mL. ....	89
Espectros de fotoluminiscencia en polvo de butanona con distintos isómeros de dialdehído. ....	90
Espectros de fotoluminiscencia en solución (0.01 mg / mL THF) de serie de 2-dodecanona con distintos isómeros de dialdehído. ....	91
Solubilidad en THF de polímeros obtenidos de condensación de Claisen-Schmidt con distintas 2-cetonas. ....	93
Espectros FT-IR de los productos de Claisen-Schmidt con distintas 2-cetonas. ....	94

Espectro NMR $^1\text{H}$ de pT11. Inserto: Magnificación de señal ubicada en 3.73 ppm, atribuida a protones olefinicos. ....	96
Cromatogramas GPC de pT11. ....	98
Espectros UV-Vis de productos en polvo de polimerización de Claisen-Schmidt con distintas 2-cetonas. ....	99
Determinación de Band Gap óptico de productos de condensación de Claisen-Schmidt con distintas 2-cetonas. a) pT03, pT04, pT06 y b) pT08, Pt11, pT12. ....	101
Espectros UV-Vis de pT11 y pT12 en THF a 0.01 mg / mL. ....	102
Determinación de Band Gap óptico de soluciones de pT11 y pT12 en THF a 0.01 mg/mL. ....	103
Espectros de fotoluminiscencia de productos de Claisen-Schmidt con distintas 2-cetonas obtenidos en polvo. ....	104
Efecto de la longitud de la cadena lateral sobre los máximos de emisión de los productos obtenidos. ....	104
Espectro de fotoluminiscencia de máximos de emisión y excitación para pT11 en THF a 0.01 mg / mL. ....	105
Espectro de fotoluminiscencia de máximos de emisión y excitación para pT12 en THF a 0.01 mg / mL. ....	106
Espectros FT-IR de los productos de la condensación de Claisen-Schmidt con cetonas alicíclicas. ....	108
Espectro NMR de protón de la muestra oTC6. ....	109
Cromatograma GPC de la muestra oTC6. ....	111
Espectro UV-Vis de productos de polimerización de Claisen-Schmidt con cetonas alifáticas y alicíclicas en polvo. ....	112
Band gaps ópticos de productos obtenidos con cetonas alicíclicas. ....	113
Espectro UV-Vis de productos obtenidos con cetonas alifáticas y alicíclicas en THF a 0.01 mg / mL. ....	114
Determinación de Band Gap óptico de muestra oTC6 y comparativo con muestras de cetonas alifáticas. ....	115
Espectros de PL mostrando máximos de emisión y excitación para muestras obtenidas con distintas cetonas alifáticas y alicíclicas en polvo. ....	116
Productos con heteroátomos en su estructura bajo luz UV (365 nm) ....	117
Espectros FT-IR de productos de polimerización de Claisen-Schmidt de cetonas con heteroátomos. ....	118



Espectros UV-Vis de los productos en polvo de la polimerización de Claisen-Schmidt de cetonas con heteroátomos en su estructura. ....	119
Determinación de Band Gap óptico de los productos con heteroátomos en polvo. ....	120
Espectros de PL de los polvos de a) pT03OH y b) pT03Cl. ....	121
Espectro FT-IR de productos obtenidos de la polimerización de Claisen-Schmidt y síntesis de Williamson <i>in situ</i> . ....	123
Espectro <sup>1</sup> H NMR de pT03OR8. ....	125
Espectro UV-Vis de pT03OR8 y pT03OR12 en polvo. ....	127
Espectros UV-Vis de pT03OR8 y pT03OR12 en THF a 0.01 mg / mL. ....	128
Espectro de PL de pT03OR8 en THF a 0.01 mg / mL. ....	129
Espectro de PL de pT03OR12 en THF a 0.01 mg / mL. ....	130
Espectro FT-IR de 1,4-bis(octiloxi)benceno. ....	133
Espectro FT-IR de 1,4-bis(clorometil)-2,5-bis(octiloxi)benceno. ....	135
Espectro FT-IR de 2,5-bis(octiloxi)tereftalaldehído. ....	137
Espectros FT-IR de polímeros conjugados con cadenas laterales alcoxicas en anillos aromáticos. ....	140
Espectro NMR <sup>1</sup> H de pbOT12. ....	142
Espectro NMR <sup>1</sup> H de pbOTC6. ....	144
Cromatograma de pbOT12. ....	145
Cromatograma de pbOTC6. ....	148
Espectro UV-Vis de pbOT12 en THF al 0.01 mg / mL. ....	149
Espectro UV-Vis de pbOT11 en THF a 0.01 mg / mL. ....	150
Espectro UV-Vis de pbOTC6 en THF a 0.01 mg / mL. ....	151
Espectro UV-Vis de pbOT03OR8 en THF a 0.01 mg / mL. ....	152
Espectro UV-Vis de pbOT03OR12 en THF a 0.01 mg / mL. ....	153
Espectro de PL de pbOT12 en THF a 0.01 mg / mL. ....	154
Espectro de PL de pbOT11 en THF a 0.01 mg / mL. ....	154
Espectro PL de pbOTC6 en THF a 0.01 mg / mL. ....	155
Espectro PL de pbOT03OR8 en THF a 0.01 mg / mL. ....	157
Espectro PL de pbOT03OR12 en THF a 0.01 mg / mL. ....	157
Espectro FT-IR de cloruro de benciltrifenilfosfonio. ....	160
Espectro NMR <sup>1</sup> H de TPP-Bn. ....	161
Espectro FT-IR de polímeros conjugados mediante reacción de Wittig. ....	164
Espectros NMR <sup>1</sup> H de productos modificados mediante reacción de Wittig. ....	166

Cromatograma de polímero pT11WB. Peso molecular en peso. ....	169
Cromatograma de polímero pT11WN1. Peso molecular en peso. ....	170
Espectro UV-Vis de pT11WN1 en THF a 0.01 mg / mL. ....	172
Espectro PL de pT11WN1 en THF a 0.01 mg / mL. ....	173
Espectro UV-Vis de pbOT11WN1 en THF a 0.01 mg / mL.....	174
Espectro PL de pbOT11WN1 en THF a 0.01 mg / mL. ....	175
Espectro UV-Vis de pbOTC6WN1 en THF a 0.01 mg / mL. ....	176
Espectro de PL de pbOTC6WN1 en THF a 0.01 mg / mL.....	177
Espectro UV-Vis de pT03OR8WN1 en THF a 0.01 mg / mL. ....	178
Espectro UV-Vis de pbOT03OR12WN1 en THF a 0.01 mg / mL. ....	179
Espectro PL de pbOT03OR8WN1 en THF a 0.01 mg / mL. ....	180
Espectro PL de pbOT03OR12WN1 en THF a 0.01 mg / mL. ....	181
Espectro FT-IR de pT11NPh. . ....	184
Espectro FT-IR de pbOT11N4. ....	185
Espectros NMR <sup>1</sup> H de pT11NPh y pT11NBn, con pT11 para referencia.....	187
Cromatograma de pT11NPh.....	188
Espectro UV-Vis de pT11NPh en THF a 0.01 mg / mL. ....	191
Espectro PL de pT11NPh en THF a 0.01 mg / mL. ....	192
Espectro UV-Vis de pbOT11N4 en THF a 0.01 mg / mL. ....	193
Espectro UV-Vis de pbOT11NPh en THF a 0.01 mg / mL. ....	194
Espectro PL de pbOT11NPh en THF a 0.01 mg / mL. ....	195
Espectro PL de pbOT11N4 en THF a 0.01 mg / mL.....	195
Espectro UV-Vis de pbOTC6N4 en THF a 0.01 mg / mL. ....	196
Espectro UV-Vis de pbOTC6NPh en THF a 0.01 mg / mL.....	197
Espectro PL de pbOTC6NPh en THF a 0.01 mg / mL.....	198
Espectro PL de pbOTC6N4 en THF a 0.01 mg / mL. ....	198
Espectro FT-IR de pT11NOH. ....	200
Espectro NMR <sup>1</sup> H de pT11NOH.....	201
Espectro UV-Vis de pT11NOH en THF a 0.01 mg / mL. ....	202
Espectro de PL de pT11NOH en THF a 0.01 mg / mL. ....	203
Espectro UV-Vis de pbOT11NOH en THF a 0.01 mg / mL.....	204
Espectro UV-Vis de pbOTC6NOH en THF a 0.01 mg / mL. ....	204
Espectro PL de pbOT11NOH en THF a 0.01 mg / mL. ....	205
Espectro PL de pbOTC6NOH en THF a 0.01 mg / mL.....	206



## NOMENCLATURA DE PRODUCTOS

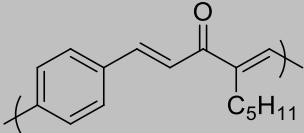
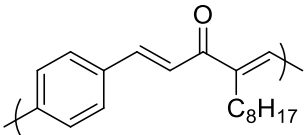
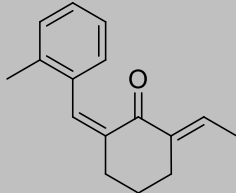
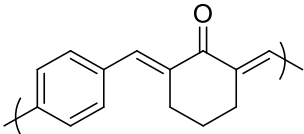
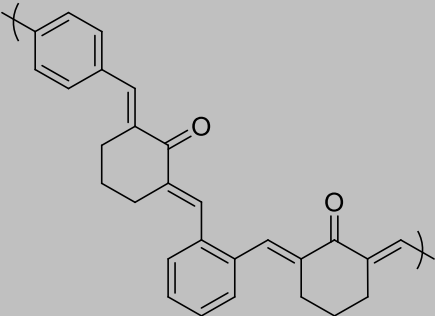
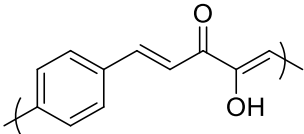
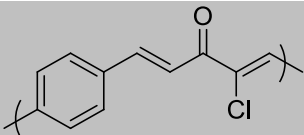
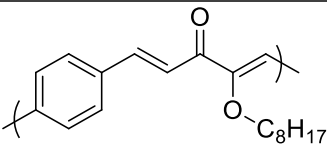
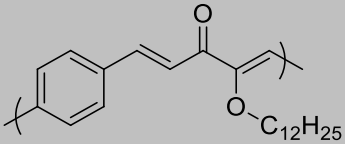
Nomenclatura	Definición
<b>oT04</b>	Poli(butanona-ftalaldehído) / poli(1-fenil-4-metilhexa-1,4-dien-3-ona), isómero orto.
<b>mT04</b>	Poli(butanona-isoftaldehído) / poli(1-fenil-4-metilhexa-1,4-dien-3-ona), isómero meta.
<b>pT04</b>	Poli(butanona-tereftaldehído) / poli(1-fenil-4-metilhexa-1,4-dien-3-ona), isómero para.
<b>oT12</b>	Poli(dodecanona-ftalaldehído) / poli(4-etiliden-1-feniltridec-1-en-3-ona), isómero orto.
<b>mT12</b>	Poli(dodecanona-isoftaldehído) / poli(4-etiliden-1-feniltridec-1-en-3-ona), isómero meta.
<b>pT12</b>	Poli(dodecanona-ftalaldehído) / poli(4-etiliden-1-feniltridec-1-en-3-ona), isómero para.
<b>pT03</b>	Poli(propanona-ftalaldehído) / poli(1-fenilhexa-1,4-dien-3-ona)
<b>pT06</b>	Poli(hexanona-ftalaldehído) / poli(4-etiliden-1-fenilhept-1-en-3-ona)
<b>pT08</b>	Poli(octanona-ftalaldehído) / poli(4-etiliden-1-fenilnon-1-en-3-ona)
<b>pT11</b>	Poli(undecanona-ftalaldehído) / poli(4-etiliden-1-fenildodec-1-en-3-ona)
<b>pTC6</b>	Poli(ciclohexanona-ftalaldehído) / poli(2-benciliden-6-etilidenciclohexanona)
<b>pT03OH</b>	Poli(hidroxiacetona-ftalaldehído) / poli(1-fenil-4-hidroxihexa-1,4-dien-3-ona)
<b>pT03Cl</b>	Poli(cloroacetona-ftalaldehído) / poli(4-cloro-1-fenilhexa-1,4-dien-3-ona)
<b>pT03OR8</b>	Poli(1-clorooctano-hidroxiacetona-tereftaldehído) / poli(4-(octiloxi)-1-fenilhexa-1,4-dien-3-ona).

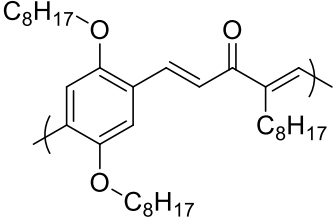
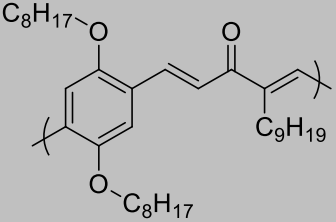
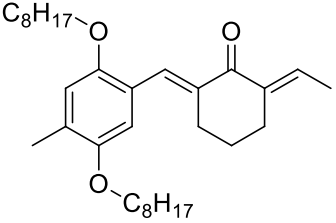
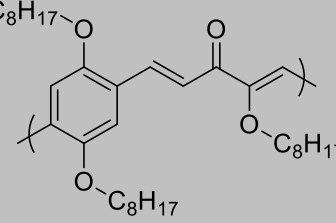
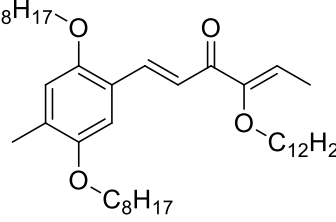
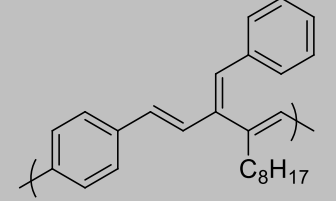
<b>pT03OR12</b>	Poli(n-dodecanol-cloroacetona-tereftalaldehído) / poli(4-(dodeciloxi)-1-fenilhexa-1,4-dien-3-ona).
<b>pbOT11</b>	Poli(undecanona-ftalaldehído) / poli(1-(2,5-bis(octiloxi)fenil-4-etilidendodec-1-en-3-ona)
<b>pbOT12</b>	Poli(dodecanona-ftalaldehído) / poli(1-(2,5-bis(octiloxi)fenil-4-etilidentridec-1-en-3-ona)
<b>pbOTC6</b>	Poli(ciclohexanona-ftalaldehído) / poli(2-benciliden-6-etilidenciclohexanona)
<b>pbOT03OR8</b>	Poli(1-clorooctano-hidroxiacetona-2,5-bis(octiloxi)tereftalaldehído) / poli(4-(octiloxi)-1-fenilhexa-1,4-dien-3-ona).
<b>pbOT03OR12</b>	Poli(n-dodecanol-cloroacetona-2,5-bis(octiloxi)tereftalaldehído) / poli(1-(2,5-bis(octiloxi)fenil-4-(octiloxi)hexa-1,4-dien-3-ona).

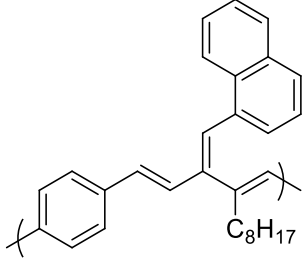
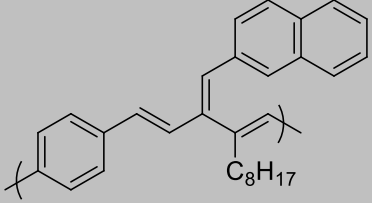
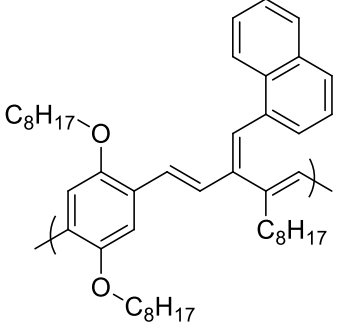
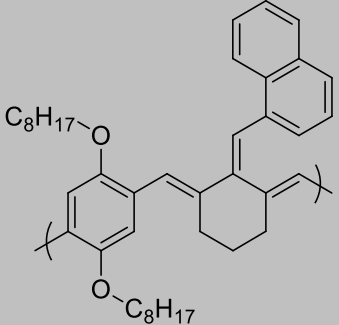
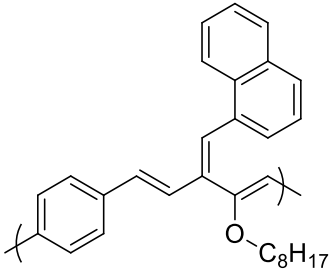


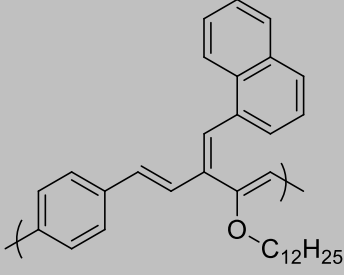
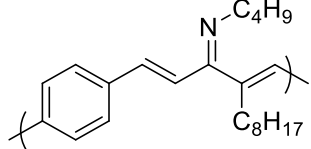
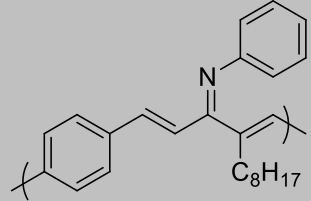
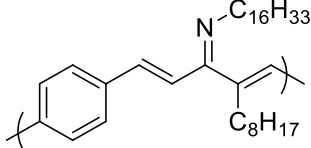
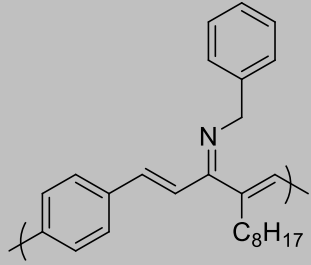
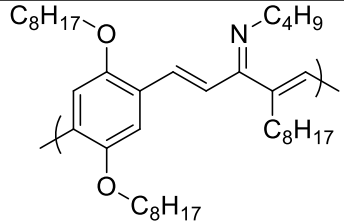
## GLOSARIO DE FORMULAS MOLECULARES

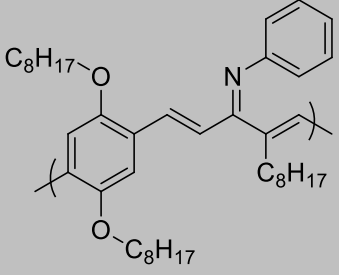
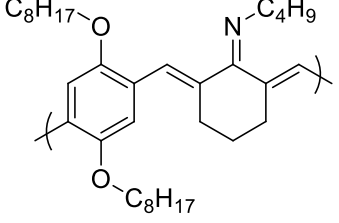
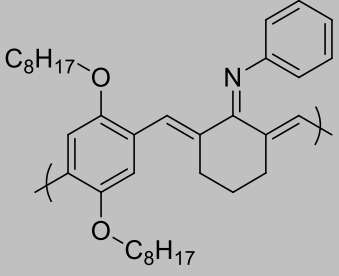
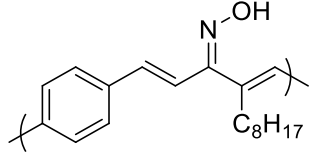
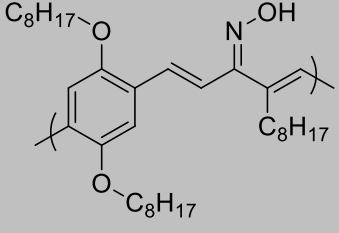
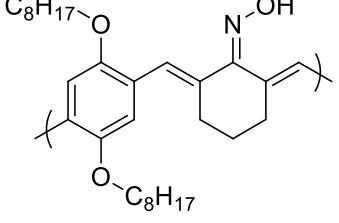
Nomenclatura	Estructura
oT04	
mT04	
pT04	
oT12	
mT12	
pT12	
pT03	
pT06	

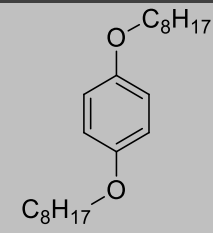
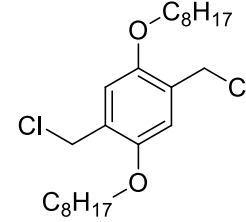
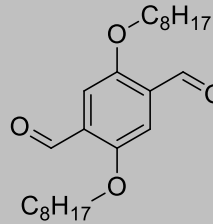
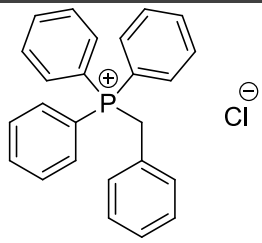
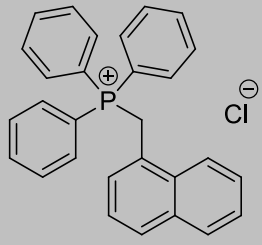
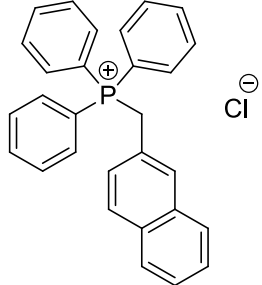
<b>pT08</b>	
<b>pT11</b>	
<b>oTC6</b>	
<b>pTC6</b>	
<b>(o/p)TC6</b>	
<b>pT03OH</b>	
<b>pT03Cl</b>	
<b>pT03OR8</b>	
<b>pT03OR12</b>	

<p><b>pbOT11</b></p>	
<p><b>pbOT12</b></p>	
<p><b>pbOTC6</b></p>	
<p><b>pbOT03OR8</b></p>	
<p><b>pbOT03OR12</b></p>	
<p><b>pT11WB</b></p>	

<b>pT11WN1</b>	
<b>pT11WN2</b>	
<b>pbOT11WN1</b>	
<b>pbOTC6WN1</b>	
<b>pbOT03OR8WN1</b>	

<b>pbOT03OR12WN1</b>	
<b>pT11N4</b>	
<b>pT11NPh</b>	
<b>pT11N16</b>	
<b>pT11NBn</b>	
<b>pbOT11N4</b>	

<b>pbOT11NPh</b>	
<b>pbOTC6N4</b>	
<b>pbOTC6NPh</b>	
<b>pT11NOH</b>	
<b>pbOT11NOH</b>	
<b>pbOTC6NOH</b>	

<b>BOB</b>	
<b>CMOB</b>	
<b>bOTFA</b>	
<b>TPP-Bn</b>	
<b>TPP-Nf1</b>	
<b>TPP-Nf2</b>	

## RESUMEN

Los polímeros conjugados son materiales de gran interés académico e industrial debido a sus particulares propiedades, las cuales combinan comportamientos propios de materiales semiconductores con las bondades de los polímeros tradicionales. En particular, sus propiedades optoelectrónicas y de procesamiento los hacen atractivos para la producción de celdas solares, dispositivos LED, sensores, entre otros. Asimismo, la relación entre su estructura química y sus propiedades permiten un control de su comportamiento optoelectrónico mediante la selección de los monómeros empleados.

Por tal motivo, el presente proyecto de investigación explora la síntesis de una nueva familia de este tipo de materiales mediante una reacción sencilla y bajo condiciones suaves, introduciendo distintas modificaciones sobre una estructura establecida para observar cómo sus propiedades se ven afectadas por las mismas. Más aun, se estudió el efecto de la modificación post-síntesis como una herramienta adicional que permita la afinación de las propiedades del material resultante. Los productos obtenidos se caracterizaron estructuralmente mediante espectroscopia de infrarrojo (FT-IR), Resonancia Magnética Nuclear de protón (NMR  $^1\text{H}$ ) y cromatografía de permeación en gel (GPC); mientras que las propiedades optoelectrónicas se determinaron mediante espectroscopia UV-Vis y de fotoluminiscencia (PL); determinándose los valores de eficiencia cuántica en los casos donde fuera posible.

Con base en los resultados obtenidos, se pudo determinar que hay una dependencia de las propiedades optoelectrónicas y de solubilidad de los productos obtenidos en función de las modificaciones realizadas a la estructura base, tales como tipo de isómero utilizado, longitud de cadenas laterales, tipos y ubicación de heteroátomos presentes en la estructura. Más aun, fue posible demostrar que los productos obtenidos podían mejorar sus propiedades de eficiencia cuántica mediante la sustitución de grupos funcionales por vía química, a pesar de presentar una reducción en su longitud de cadena.



# **CAPÍTULO 1**

## **INTRODUCCIÓN**

Las principales aplicaciones de los polímeros conjugados son los diodos electroluminiscentes, los cuales fueron descubiertos a inicios de la década de 1900 y cuyo desarrollo cristalizó hasta el año de 1972 con el primer LED verde comercial. Sin embargo, hasta este momento de la historia el desarrollo tecnológico de los LEDs se basó en materiales cerámicos semiconductores; siendo hasta 1987 cuando la empresa estadounidense Eastman Kodak inventó el primer OLED (LED orgánico)<sup>[1]</sup>, propiciando una aceleración en el desarrollo de esta tecnología que ha desembocado hoy en día con la construcción de pantallas de teléfonos, televisores y otros dispositivos, que combinan la electroluminiscencia con las ventajas de la baja densidad de los compuestos orgánicos y la flexibilidad de los polímeros.

Los materiales orgánicos y polímeros con propiedades optoelectrónicas atractivas para aplicaciones en LEDS y celdas fotovoltaicas (entre otras), se caracterizan por tener altos grados de conjugación de insaturaciones (dobles y triples enlaces), lo cual les confiere las propiedades optoelectrónicas y de conducción eléctrica que los hacen útiles (o potencialmente útiles) en OLEDs.

El desarrollo de los polímeros conjugados como materiales conductores o semiconductores inició a mediados del siglo XX con la polimerización de la anilina<sup>[2]</sup> y cuya relevancia fue reconocida en 2000 con el premio Nobel de Química por el descubrimiento y desarrollo de polímeros conductores.<sup>[3]</sup> En la actualidad el desarrollo de nuevos polímeros conjugados a producido decenas de familias de polímeros con distintos grados de sofisticación en pos de obtener polímeros solubles, conductores o semiconductores, fluorescentes, luminiscentes, de baja densidad y de bajo costo.

Este proyecto es una pequeña contribución a los esfuerzos de la comunidad científica y tecnológica en la búsqueda de polímeros conjugados con las características antes descritas.

## 1.1 Generalidades de los polímeros conjugados

Los polímeros conjugados son un tipo de macromoléculas que consisten en una cadena principal compuesta por enlaces sencillos y enlaces dobles o triples alternados. Entre estos materiales, podemos encontrar al poli(acetileno), el poli(p-fenileno), el poli(pirrol), la poli(anilina), el poli(fenil vinileno), entre muchos otros, algunos de los cuales se ilustran en la Figura 1. 1.<sup>[4]</sup>

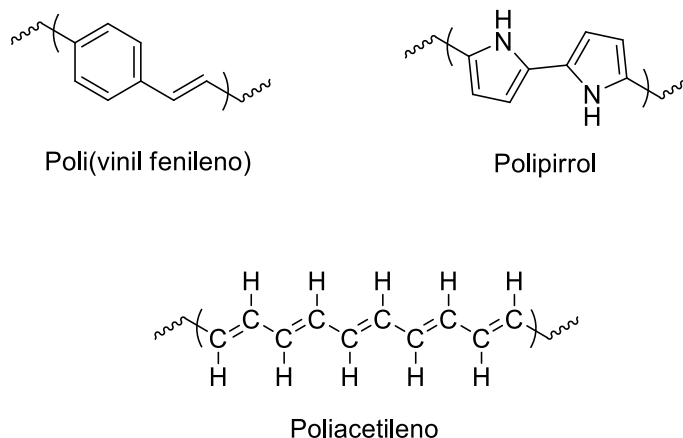


Figura 1. 1. Ejemplos de polímeros conjugados.

En estas moléculas, la hibridación que presentan los orbitales de los átomos de carbono en la cadena principal puede ser  $sp^2$  o  $sp$ ; resultando en la formación de enlaces  $\sigma$  entre distintos carbonos o con el hidrógeno. Sin embargo, estas moléculas también presentan orbitales  $p$  no hibridizados perpendiculares al plano de la molécula, lo que les permite formar enlaces  $\pi$  al superponerse las nubes de electrones  $\pi$  de distintos átomos, como se ilustra en la Figura 1. 2.

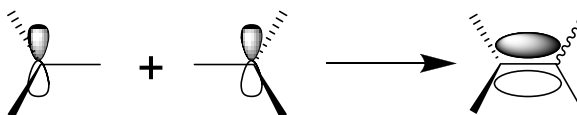


Figura 1. 2. Traslapo de orbitales  $p$  para formar enlace  $\pi$ .

Debido a que en la cadena principal todos los átomos de carbono presentan este tipo de hibridación, las nubes electrónicas  $\pi$  de una gran

cantidad de átomos se traslapa, dando origen a un fenómeno conocido como deslocalización, en el cual los electrones no están fijos en un enlace de valencia, como es el caso de los enlaces  $\sigma$ .<sup>[5]</sup>

Este fenómeno está íntimamente ligado a las propiedades electrónicas del material, ya que permite una ruta por la cual electrones pueden recorrer grandes segmentos moleculares, transportando carga y permitiendo el paso de una corriente, debido a que el traslape de las nubes electrónicas de distintas partes de la cadena ocasiona un desdoblamiento de los orbitales de enlace y antienlace hasta formar bandas energéticas análogas a las de valencia y de conducción, como se muestra en la Figura 1. 3.<sup>[6]</sup>

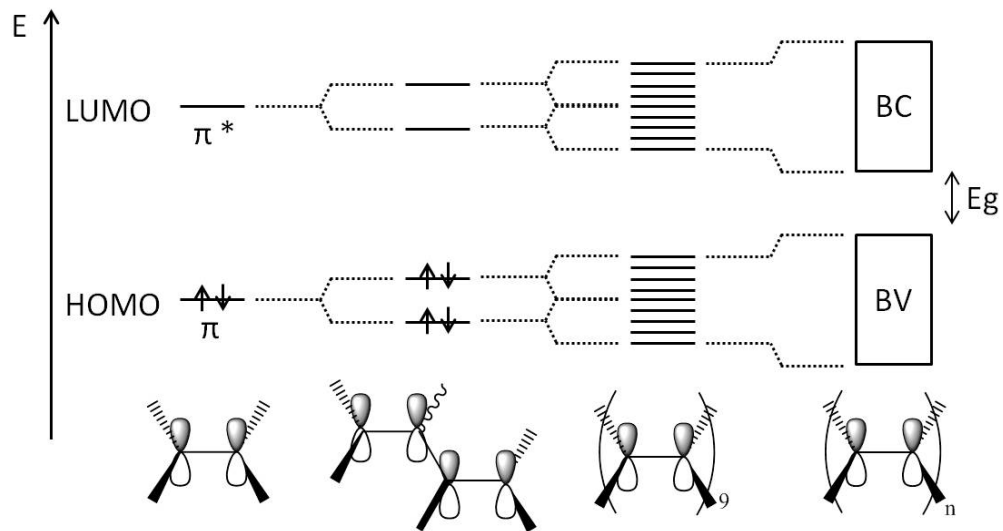


Figura 1. 3. Desdoblamiento de orbitales HOMO y LUMO en bandas.

De este modo, cuando la molécula absorbe energía, se promueve un electrón del más alto orbital molecular ocupado (HOMO) al más bajo desocupado (LUMO).<sup>[7]</sup> Así, si la banda de valencia no se encuentra llena, o si la brecha entre ambas bandas es lo suficientemente pequeña, es posible pasar electrones a niveles vacíos al aplicar energía, produciendo una corriente, tal como en un semiconductor.<sup>[6-8]</sup> Estos materiales poseen propiedades intrínsecas de semiconducción con ancho de banda prohibida o *band gap* de entre 1 y 4 eV <sup>[9]</sup> y conductividades de  $10^{-10}$  a  $10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ .<sup>[10]</sup>

También es posible tratar estos materiales con agentes oxidantes o reductores, formando sales poliméricas, con el fin de introducir electrones o huecos en la cadena, mejorando así las propiedades electrónicas del material hasta convertirse en un conductor. Esto ocurre debido a la formación de cationes o aniones poliméricos, llamados polarones o solitones, que permiten transportar la carga a lo largo de la cadena.<sup>[11]</sup>

## 1.2. Aplicaciones de los polímeros conjugados.

En 1990, Friend encontró que el poli(fenil vinileno) (PPV) además de producir una corriente, podía emitir luz en la región verde-amarillo al aumentar el voltaje aplicado, lo cual permitió el desarrollo de los primeros LEDs orgánicos basados en polímeros.<sup>[12]</sup> Para tal fin, el polímero semiconductor se coloca entre un material inyector de electrones (tal como Mg, Ca o Al) y un inyector de huecos, de forma que la emisión resulta de la recombinación en el polímero de los electrones y huecos inyectados, según lo ilustrado en la Figura 1. 4.<sup>[4]</sup>

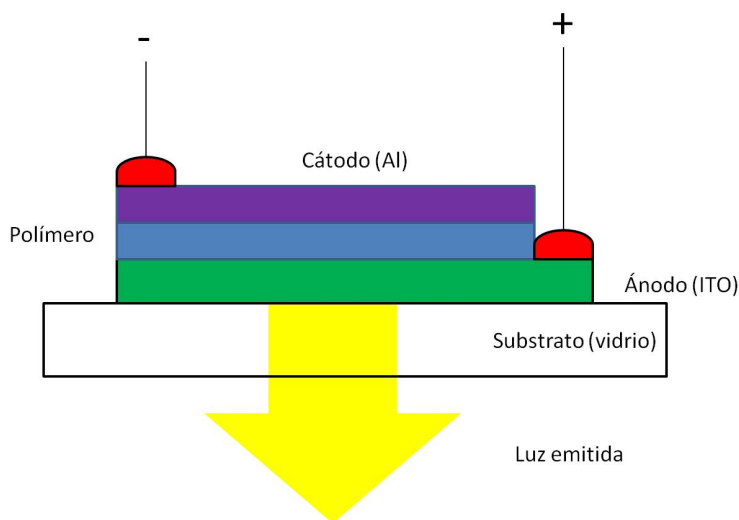


Figura 1. 4. Esquema de diodo emisor de luz polimérico (PLED).

Mediante la modificación de la estructura del polímero usado, es posible variar el band gap y, por lo tanto, la longitud de onda a la cual emite el material. También se ha encontrado que la inclusión de cadenas laterales disminuye el

potencial de ionización, y puede ocasionar solvatocromismo (cambio de color con distintos solventes) y termocromismo (cambio de color con la temperatura).<sup>[13]</sup>

Las propiedades singulares de los polímeros conjugados los convierten en materiales atractivos para una gran variedad de tecnologías usualmente limitadas a los semiconductores inorgánicos, tales como los dispositivos electrónicos y ópticos. A la fecha, ha sido posible el desarrollo de LEDs poliméricos<sup>[14]</sup>, láseres plásticos<sup>[15]</sup>, celdas fotovoltaicas<sup>[16]</sup> (Figura 1. 5) y ventanas inteligentes<sup>[4]</sup>; sin embargo, en principio es posible extender sus aplicaciones al desarrollo de pantallas, dispositivos de almacenamiento óptico y transistores de efecto de campo (FETs)<sup>[17]</sup>, entre otros, desembocando en un futuro en la electrónica molecular. Además, su resistencia a la corrosión los convierte en un material interesante para el desarrollo de baterías recargables.<sup>[4]</sup>

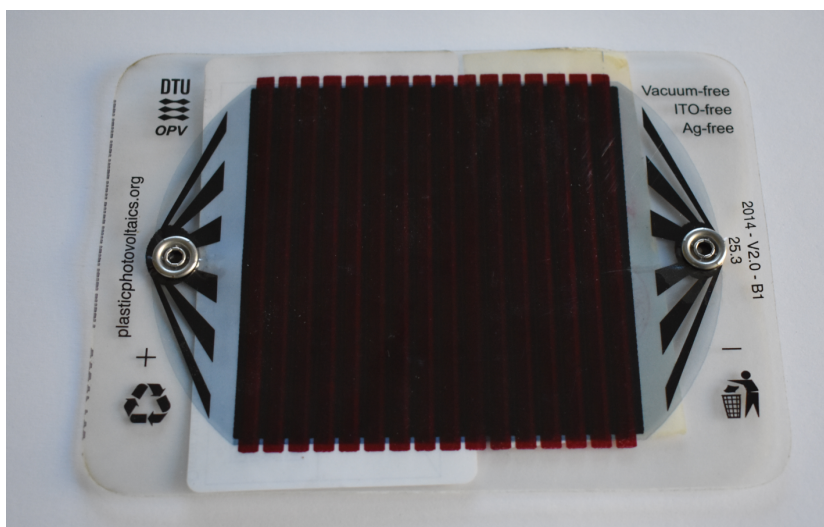


Figura 1. 5. Celda solar orgánica “freeOPV” desarrollada por la Universidad Tecnológica de Dinamarca.

### 1.3 Ventajas y limitantes.

Estos materiales presentan una serie de ventajas respecto a sus contrapartes inorgánicas, tales como una amplia disponibilidad de materias

primas, facilidad de procesamiento por diversas técnicas (dip coating, spin coating, litografiado, hilado, roll-to-roll. (Figura 1. 6) y flexibilidad, lo cual resulta en una mayor facilidad para su escalabilidad.<sup>[14,18,19]</sup>

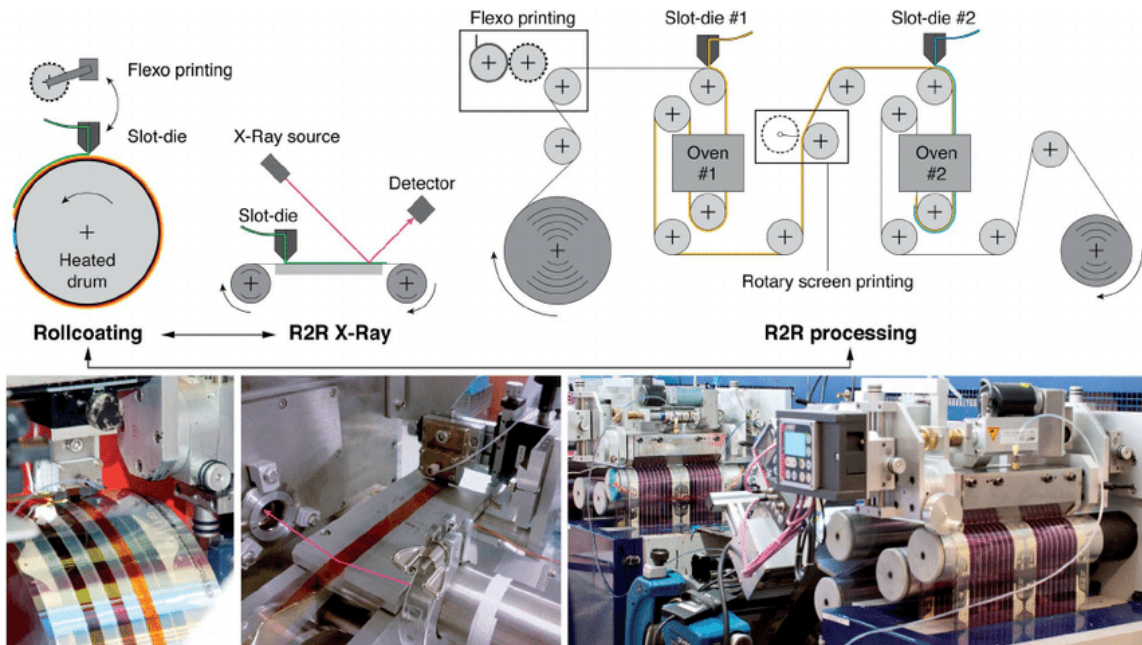


Figura 1. 6. Proceso roll-to-roll utilizado en la impresión de módulos de celdas solares orgánicas. Tomado de [16].

Más aun, el combinar las propiedades electrónicas típicas de los semiconductores inorgánicos con las bondades de la química orgánica permite alcanzar una gran versatilidad en la síntesis de los materiales, con gran control de la estructura química y, por consiguiente, sus propiedades, a un bajo costo. Este control sobre la estructura química ha permitido el desarrollo de polímeros capaces de fungir como material sensor de humedad, vapores orgánicos y explosivos, ya sea mediante la disminución de su fluorescencia o por un cambio en su conductividad, y polímeros emisores de distintas longitudes de onda únicamente mediante la introducción de grupos funcionales en su estructura.<sup>[20,21]</sup> También se ha utilizado para mejorar la procesabilidad de los materiales, al aumentar su solubilidad mediante la inclusión de cadenas laterales.<sup>[22]</sup>

## 1.4 Métodos de síntesis

Existe una gran variedad de técnicas disponibles para la preparación de polímeros conjugados, entre las que destacan reacciones de polimerización en los que se producen dobles enlaces (conversión térmica<sup>[23]</sup>, polimerización mediante metátesis de apertura del anillo –ROMP-<sup>[24-26]</sup>, Wessling<sup>[27-29]</sup>, Gilch<sup>[30-32]</sup>, Wittig<sup>[33-35]</sup>, Wittig-Horner<sup>[36]</sup>, Knoevenagel<sup>[37,38]</sup>, Heck<sup>[39]</sup>) o enlaces sencillos (arilación directa<sup>[40,41]</sup>, policondensación<sup>[42]</sup>, polimerización oxidativa<sup>[43]</sup>, polimerización electroquímica<sup>[44]</sup>, McCullough<sup>[45,46]</sup>, Rieke<sup>[47]</sup>, GRIM<sup>[48-50]</sup>, acoplamiento de Suzuki<sup>[16, 51, 52]</sup>, acoplamiento de Stille<sup>[53-55]</sup>, acoplamiento de Yamamoto<sup>[56, 57]</sup>, acoplamiento de Sonogashira<sup>[58]</sup>).

Por citar algunos ejemplos, en 2000, Pinto y colaboradores<sup>[34]</sup> prepararon un polímero semiconductor derivado del PPV mediante la reacción de Wittig, la cual consiste en la formación de un doble enlace al reaccionar un aldehído o una cetona con un iluro de trifenilfosfonio. Este material se obtuvo con un 54.3% de rendimiento y presentó sustituyentes 2,5-hexadeciloxi y 2,5-ciano en su estructura, los cuales ocasionaron un cambio en el espectro de emisión de 325 a 612 nm.

Posteriormente, en 2002, Muramatsu y colaboradores<sup>[42]</sup> obtuvieron un copolímeros aleatorios de p-fenileno y m-fenileno y de p-piridina y m-piridina mediante policondensación por deshalogenación organometálica. Para el caso del polímero de fenileno, se prepararon los reactivos de Grignard del 1,4-dibromobenceno y del 1-3 dibromobenceno, para posteriormente dejarse en agitación a 75 °C por 4 h en presencia de un catalizador de organoniquel. Por su parte, el polímero de piridina se preparó mezclando soluciones de 2,5-dibromopiridina y 3,5-dibromopiridina con soluciones de bis(ciclooctadieno)niquel(0) bajo condiciones inertes a 60 °C por 48 h. Se prepararon películas de los polímeros emitidos, encontrándose que emitían intensamente en la región azul.

Otra técnica comúnmente empleada en la síntesis de estos materiales es la reacción de Suzuki, tal como reportó el grupo de Kwon<sup>[16]</sup> en 2011 para preparar un nuevo polímero semiconductor, el poli((5,5-E- $\alpha$ -((2-tienil)metilen)-2-tiofenacetónitril)-alt-2,6-[(1,5-dideciloxi)naftaleno])) mediante la reacción de Suzuki entre 2,3-bis-(tiofen-2-il(acrilonitrilo) y deciloxinaftaleno en presencia de un complejo organometálico de Pd(II); dando un rendimiento de 45%. La introducción del derivado de acrilonitrilo como grupo deficiente de electrones y del deciloxinaftaleno como grupo rico en electrones permitió obtener un material con bajo band gap, alta movilidad de electrones y buen desempeño en celdas solares, alcanzando una eficiencia de conversión de hasta 2.9%.

Por su parte, en 2013, Hu y colaboradores<sup>[55]</sup> emplearon la reacción de acoplamiento cruzado de Stille para preparar polímeros a partir de 2,5-di(fur-2-il)tiazolo[5,4-d]tiazol, un derivado del furfural considerado un recurso renovable en la industria polimérica, y diferentes ditiofenos en presencia de tris(dibencilidenacetona)dipaladio como catalizador y tri-o-tolil-fosfina como ligando. Los polímeros se obtuvieron con rendimientos de entre 20.8 y 72.3% y fueron empleados en celdas solares, alcanzando una eficiencia de conversión de 3.06% bajo una iluminación AM 1.5 G.

Asimismo, un factor que ha sido de gran importancia para el desarrollo de los polímeros conjugados en aplicaciones de electrónica ha sido el desarrollo de polímeros con cadenas laterales en su estructura. Esto es debido a que las moléculas con elevada conjugación presentan una estructura plana, que favorece las interacciones  $\pi-\pi$ , haciéndolos insolubles.<sup>[59]</sup> Por tal motivo, es común solubilizar estos materiales modificando su estructura mediante la incorporación de cadenas laterales que actúen como espaciadores entre las distintas cadenas principales conjugadas.

Sin embargo, esto a su vez influye en las propiedades de los materiales obtenidos, ya que se ha reportado<sup>[60-62]</sup> que cadenas laterales más largas mejoran el voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) de celdas solares preparadas con



ellos, a la par que reducía la densidad de corriente de corto circuito ( $J_{sc}$ ), debido a un efecto adverso sobre el transporte de cargas debido a la reducción de interacciones  $\pi-\pi$ .

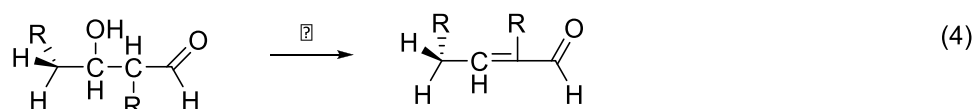
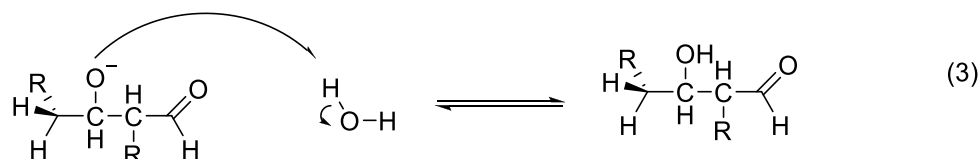
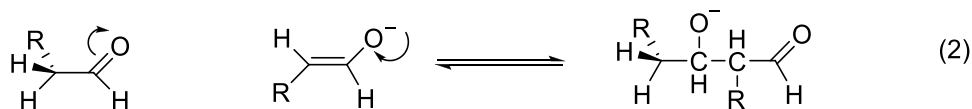
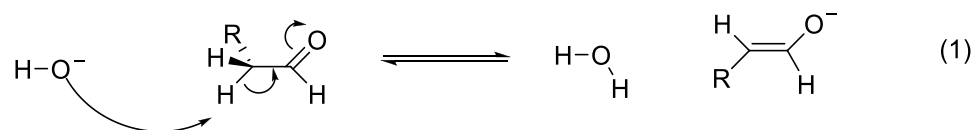
Lo anterior indica que es necesario un equilibrio entre el largo de la cadena para conferir las propiedades óptimas.

### 1.5. La Condensación Aldólica

Una reacción prometedora para obtener este tipo de materiales es la condensación aldólica. Esto debido a que no presenta las mismas limitaciones que afectan a las reacciones mostradas hasta ahora, tales como la necesidad de una modificación previa de los precursores, pobre solubilidad de los productos, uso de catalizadores de metales inusuales, como Rh o Pd, pocas reacciones laterales, área de reacción limitada, reactivos inusuales o tóxicos o subproductos tóxicos por lo cual puede ser una alternativa económicamente atractiva y ecológicamente benigna.

Esta reacción se da entre un enolato (base conjugada de un aldehído o cetona) y un aldehído o cetona en un medio básico, resultando en la formación de un nuevo doble enlace carbono-carbono.<sup>[63]</sup>

El mecanismo mediante el cual esta reacción opera se ilustra en el Esquema 1. 1. Puede verse que la reacción comienza con la sustracción de un protón del carbono  $\alpha$  del aldehído por el medio básico. Esto resulta en una mezcla del aldehído y su enolato en la solución. Debido a que el carbonilo aldehídico es electrofílico y el enolato tiene carácter nucleofílico, es posible que ocurra una adición nucleofílica entre ambos, originando un nuevo enlace C-C entre ambos y formando un alcóxido correspondiente al aldol, el cual es protonado por el medio de reacción, formando un  $\beta$ -hidroxi aldehído. Al calentarse, este compuesto experimenta una deshidratación, formando un aldehído  $\alpha,\beta$ -insaturado.<sup>[63]</sup>



Esquema 1. 1. Mecanismo general de la condensación aldólica.

Aunque esta reacción es comúnmente empleada en síntesis orgánica para la obtención de moléculas pequeñas<sup>[64,65]</sup>, se ha reportado la obtención de polímeros conjugados y ópticamente activos a través de esta reacción.

Una variante de esta reacción conocida como reacción aldólica de Mukaiyama fue empleada por Komura en 1999 para la preparación de polímeros ópticamente activos. En este trabajo, hicieron reaccionar un silil enol éter con un aldehído en presencia de  $\text{TiCl}_4$ . El polímero obtenido presentó una pureza enantiomérica del producto R de 94%.<sup>[66]</sup>

Posteriormente, en 2009, el grupo de Achelle<sup>[67]</sup> utilizó la condensación aldólica cruzada entre la 4,6-dimetilpiridina y distintos aldehídos aromáticos para obtener oligómeros de 4,6-bis(arilvinil)pirimidina con forma de “V” con rendimientos entre 32 y 81%. Los oligómeros obtenidos presentaron solvatocromismo, experimentando un desplazamiento hacia el rojo y una

pérdida en la intensidad de la luminiscencia conforme aumentó la polaridad del solvente. Más aun, estos polímeros se utilizaron como sensores luminiscentes y colorimétricos del pH, debido a cambios dramáticos en color y luminiscencia al adicionarse ácidos.

Esta reacción también se empleó por el grupo de Zhao<sup>[68]</sup> en 2011 para obtener oligómeros porosos utilizando compuestos aromáticos acetilados en medio alcohólico a 0 °C y utilizando SOCl<sub>4</sub> como catalizador. Posteriormente, la mezcla se dejó a reflujo a temperatura ambiente durante 72 h, resultando en la obtención de productos diméricos y triméricos de condensación aldólica.

Más recientemente, en 2017, esta reacción ha sido utilizada para producir polímeros conjugados basados en isoindigo con pesos moleculares de hasta 53.9 kDa y movilidades de transportadores de carga de aproximadamente 0.2 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>, evaluando su posible aplicación como transistores orgánicos de efecto de campo; demostrando que es posible aplicar esta reacción para producir materiales con propiedades electrónicas de interés.<sup>[69]</sup>

Como puede verse, la capacidad de la condensación aldólica para formar enlaces carbono-carbono puede explotarse más allá de la autocondensación, siendo posible llevar a cabo el proceso utilizando compuestos carbonílicos distintos. En este caso, la reacción recibe el nombre de condensación aldólica mixta o condensación de Claisen-Schmidt, y posee una mayor utilidad al utilizarse compuestos en los que solo un compuesto puede formar un enolato o bien, uno de los reactivos es más reactivo hacia la adición nucleofílica que el otro.

Un ejemplo de esto ha sido la reacción de aldehídos aromáticos - incapaces de formar enolatos- con enolatos. Más aun, el utilizar dialdehídos aromáticos y cetonas permite explotar la difuncionalidad de estos materiales para que la reacción continúe, desembocando en la obtención de polímeros conjugados, como ha reportado previamente nuestro grupo de investigación<sup>[70]</sup>. Entre las ventajas que conlleva esta ruta se encuentra la ausencia de

catalizadores metálicos, el uso de materias primas fácilmente obtenibles y una ruta sintética sencilla.<sup>[66]</sup>

## 1.6 Modificaciones Post-Síntesis de los polímeros obtenidos

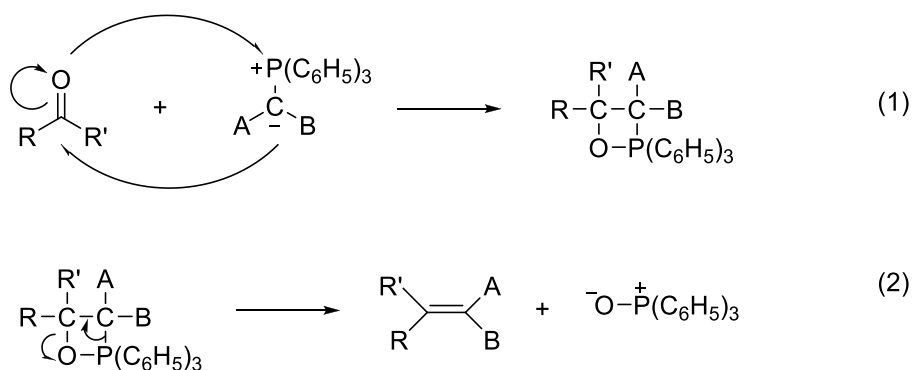
Como puede observarse, el polímero obtenido utilizando esta técnica posee una funcionalidad carbonilo en su unidad repetitiva, la cual puede absorber parte de la luz emitida por el polímero, teniendo un efecto de autoamortiguamiento; sin embargo, es posible explotar la reactividad de este grupo funcional y modificar la estructura del polímero para eliminar este grupo introduciendo distintos grupos sustituyentes en su lugar.

Modificaciones post-síntesis de polímeros han sido reportadas previamente<sup>[71-73]</sup>, con cambios en sus anchos de banda prohibida o *band gaps*, perfil de absorción, máximos de emisión, áreas superficiales y calor de adsorción para CO<sub>2</sub> sobre de los polímeros obtenidos, por lo cual resulta de interés observar los efectos obtenidos para los polímeros sintetizados mediante las reacciones disponibles para el grupo de polímeros sintetizados; entre las cuales se encuentran la reacción de Wittig para introducir dobles enlaces C=C y la reacción con aminas y oximas para introducir dobles enlaces C=N.

### 1.6.1 Reacción de Wittig.

En la reacción de Wittig se utiliza un iluro de fosfonio (conocido como reactivo de Wittig) para convertir aldehídos o cetonas en alquenos. Esta reacción puede llevarse a cabo en una variedad de solventes, entre los que destacan el tetrahidrofurano (THF) y el dimetilsulfóxido (DMSO); sin embargo, su cualidad más atrayente es su regioselectividad, ya que el doble enlace se forma únicamente entre el carbono con carga negativa del iluro con el carbono del carbonilo.<sup>[63]</sup>

El iluro es una molécula neutra que posee dos átomos con cargas opuestas, un átomo de fósforo y uno de carbono. Esta distribución de carga polariza la molécula de forma que el carbono se comporta como un carbanión y posee un carácter nucleófilo frente al carbonilo. Debido a esto, ocurre una cicloadición entre ellos, resultando en la formación de un oxafosfetano, el cual se disocia para formar un alqueno y óxido de trifenilfosfina (Esquema 1. 2).



Esquema 1. 2. Mecanismo general de la reacción de Wittig.

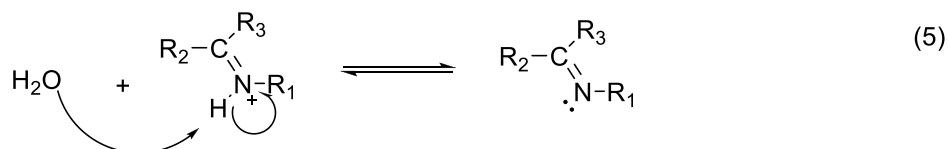
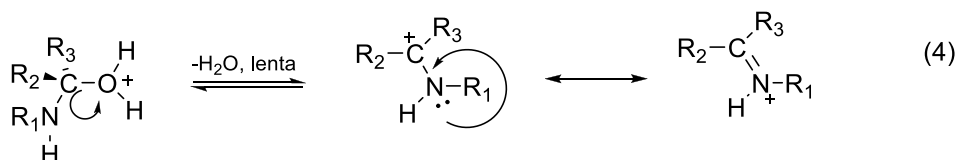
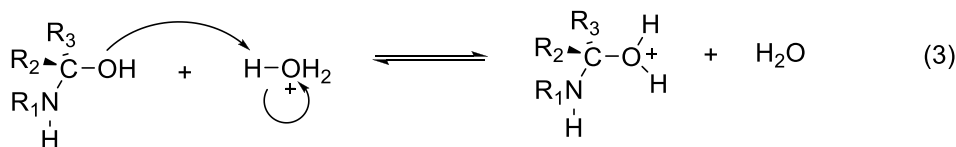
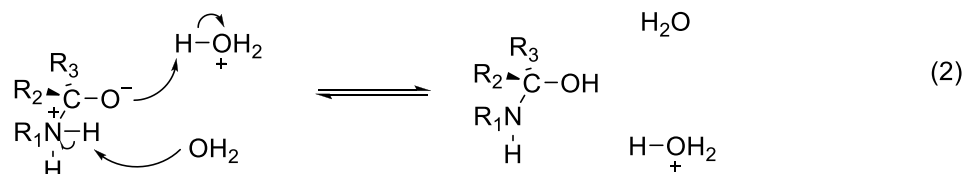
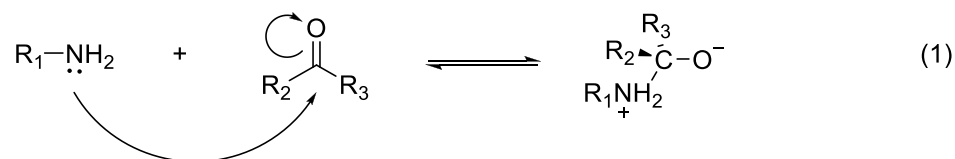
Esta reacción permite introducir grupos sustituyentes mediante un doble enlace en sustitución del grupo carbonilo, de forma que la conjugación de la cadena no se ve afectada.

### *1.6.2 Reacción con Aminas Primarias e Hidroxilamina*

Alternativamente, los carbonilos pueden reaccionar con aminas primarias para producir iminas, las cuales presentan el grupo funcional  $C=N$ . Este proceso ocurre en dos etapas: primero se da la adición nucleofílica de la amina al grupo carbonilo, formando un compuesto llamado carbinolamina; seguido de la deshidratación de este compuesto para formar una imina N-sustituida y agua.<sup>[63]</sup>

Debido a que el paso determinante en el proceso es la fase de deshidratación, es útil emplear un agente secante para favorecer la formación de productos. Además se debe cuidar que el medio no sea demasiado ácido para que no ocurra la protonación de la amina y se inhiba el proceso, por lo cual, el pH óptimo para la reacción es de aproximadamente 5.

De forma análoga, es posible emplear hidroxilamina,  $H_2NOH$ , para obtener oximas,  $C=N-OH$ , las cuales pueden desprotonarse en medio básico para formar sales, introduciendo potencialmente nuevos mecanismos de conducción en la cadena polimérica (Esquema 1. 3).



Esquema 1. 3. Mecanismo general de la reacción de carbonilos con iminas primarias.

Debido a que estas sustituciones permiten modificar la estructura, introduciendo grupos funcionales que introducen carga, aumentando la conjugación de la cadena y eliminando grupos funcionales que pudieran tener efectos negativos en las propiedades del polímero, nuestro grupo de investigación propone preparar polímeros por condensación aldólica y modificarlos mediante distintas rutas para posteriormente estudiar sus propiedades y compararlas con las del polímero madre.

## 1.7 Hipótesis

La sustitución de los grupos carbonilo por funciones imino o alqueno en polímeros producto de la condensación aldólica entre un dialdehído y una cetona modifica las propiedades fotoluminiscentes del material resultante en forma de cambios en su máximo de emisión y aumento en su eficiencia cuántica, con respecto al polímero de partida.

## 1.8 Objetivo

Sintetizar polímeros conjugados mediante la reacción de condensación aldólica y modificar su estructura mediante la sustitución de los grupos carbonilo por distintas funcionalidades con la finalidad de modificar sus propiedades optoelectrónicas.

### 1.8.1 Objetivos específicos

- Analizar el efecto de los isómeros *orto*-, *meta*- y *para*- del dialdehído aromático tereftalaldehído en las propiedades optoelectrónicas de los polímeros obtenidos de la reacción de condensación aldólica con butanona.
- Analizar el efecto de la longitud, el tipo y la ubicación de las cadenas laterales del polímero en sus propiedades mediante la síntesis y caracterización de polímeros conjugados por medio de la condensación aldólica entre dialdehídos aromáticos y distintas cetonas.
- Evaluar el efecto de la sustitución de los grupos carbonilos de la cadena principal por distintos radicales tipo alqueno.
- Evaluar el efecto de la sustitución de los grupos carbonilo de la cadena principal por grupos heteroatómicos conteniendo nitrógeno.



## 1.9 Justificación

Como se ha mencionado, el control de la condensación Claisen- Schmidt para obtener polímeros conjugados ofrece la posibilidad de obtener polímeros conjugados con propiedades optoelectrónicas y solubilidad adecuadas para diversos dispositivos electrónicos (incluso en aplicaciones en medicina diagnóstica, por ejemplo) con una reacción sencilla, barata y bastante amigable al medio ambiente.

El costo de los polímeros así obtenidos es considerablemente inferior a los precios de los comerciales; además de permitir modificar la estructura del esqueleto de los polímeros sustituyendo los grupos carbonilo por grupos oxima e imina o dobles enlaces  $C=C$  y modificando las interacciones físicas con el medio que los rodea y sus propiedades optoelectrónicas.

Más aún, el bajo costo de estos materiales permitirá desarrollar una mayor y más completa investigación acerca de su aplicación en materiales compuestos; como por ejemplo, buscando el acoplamiento de propiedades optoelectrónicas con magnéticas o piezoeléctricas. Por último el costo también puede dar como resultado la exploración de aplicaciones más convencionales como pigmentos y colorantes fluorescentes de diversos polímeros como el poliestireno y los acrílicos.

## **CAPÍTULO 2**

### **METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

#### **2.1 Materiales**

Todos los reactivos y solventes empleados durante el transcurso del presente proyecto fueron adquiridos en Sigma-Aldrich, CTR Scientific, Fermont y otros distribuidores de reactivos químicos en grado reactivo o espectroscópico. El tetrahidrofurano (THF) utilizado para las mediciones de eficiencia cuántica fue grado HPLC.

Los espectros de NMR se obtuvieron de un Varian Mercury 40 a 400 Hz para  $^1\text{H}$ . Los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) se reportan en partes por millón (ppm) con respecto a la referencia interna de tetrametilsilano (TMS). La multiplicidad de las señales se denotaron con las siguientes abreviaturas: **s** para indicar una señal simple, **d** para una señal doble, **t** para una señal triple, **c** para una señal cuádruple, **m** para señales múltiples, **a** para señal anchas, empleando en ocasiones combinaciones de ellas.

La purificación de los productos obtenidos de las reacciones de modificación realizadas se llevó a cabo por cromatografía en columna utilizando alúmina neutra activada (50-300  $\mu\text{m}$ ). La selección de los eluentes se realizó en función de su capacidad para separar las manchas en cromatografía en capa fina, utilizando como fase estacionaria gel de sílice y como revelador radiación ultravioleta.

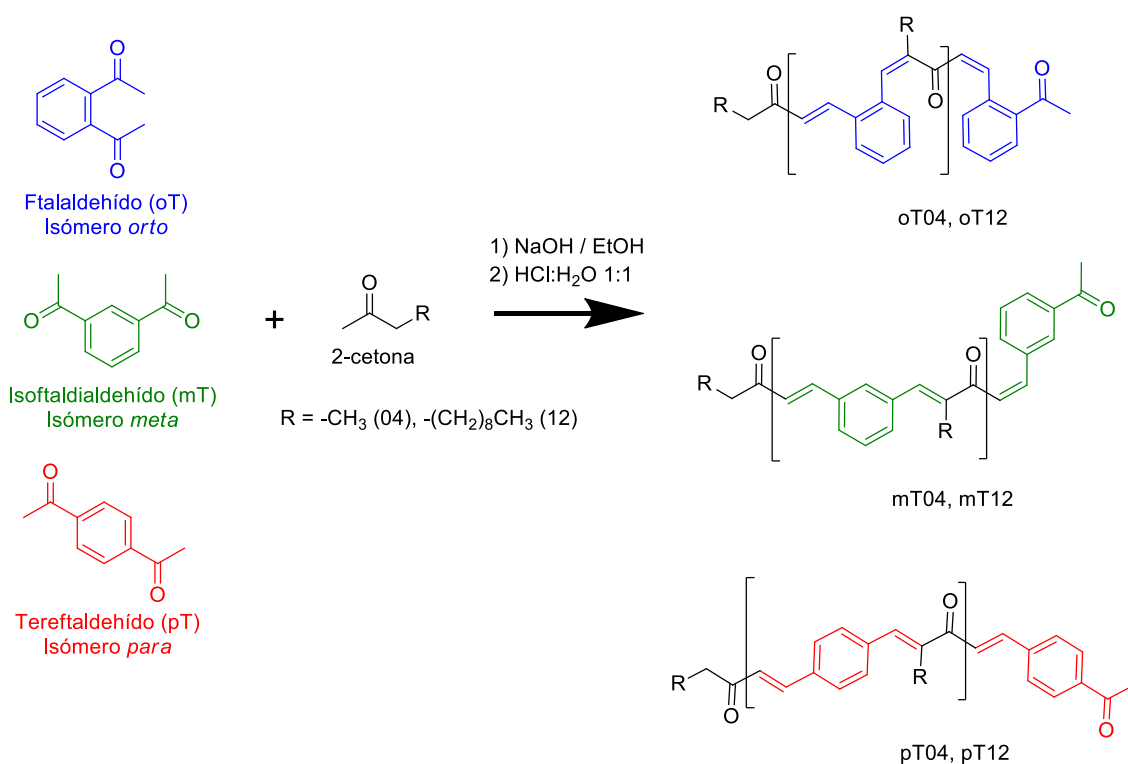
#### **2.2 Metodología General**

Se obtuvieron polímeros y oligómeros conjugados mediante la condensación de Claisen-Schmidt entre dialdehídos aromáticos y 2-cetonas.

Se estudiaron distintas modificaciones estructurales en los productos a partir de los materiales de partida, variando el isómero de dialdehído utilizado, la longitud de la cadena alifática colgante, la naturaleza cíclica o lineal de la cetona y la presencia de cadenas alcoílicas en el dialdehído. La identificación

utilizada para los productos obtenidos de estos experimentos se presenta en la Tabla 2. 1, junto con los reactivos específicos utilizados durante la síntesis.

En primera instancia, se estudió el efecto de la isomería del dialdehído aromático utilizando el tereftalaldehído (pT), cuyos grupos carbonilo se ubican en configuración *para*- y sus isómeros isoftalaldehído (mT, grupos aldehído en posiciones *meta*) y ftalaldehído (oT, grupos aldehído en posiciones *orto*), como se ilustra en el Esquema 2.1 y se registra en las entradas 2 y 6, columnas 1 a la 3 de la Tabla 2. 1.

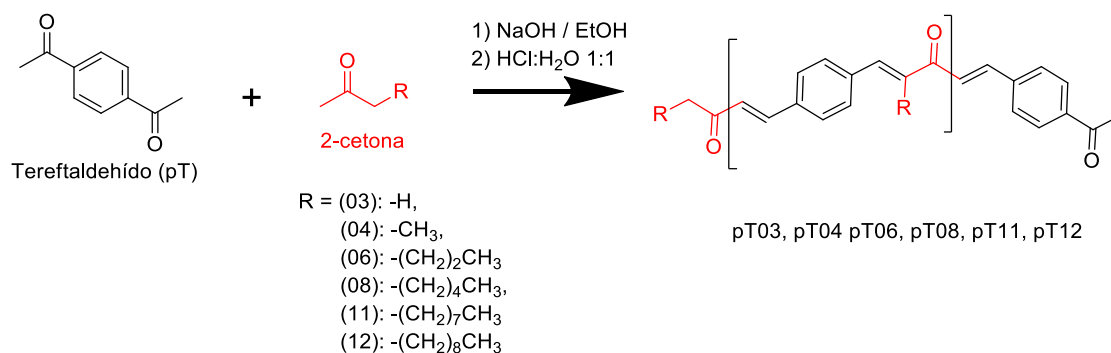


Esquema 2.1. Síntesis de polímeros de Claisen-Schmidt con isómeros de dialdehído.

Tabla 2. 1. Productos de condensación de Claisen-Schmidt de distintos isómeros de dialdehído con cetonas alifáticas y alicíclicas.

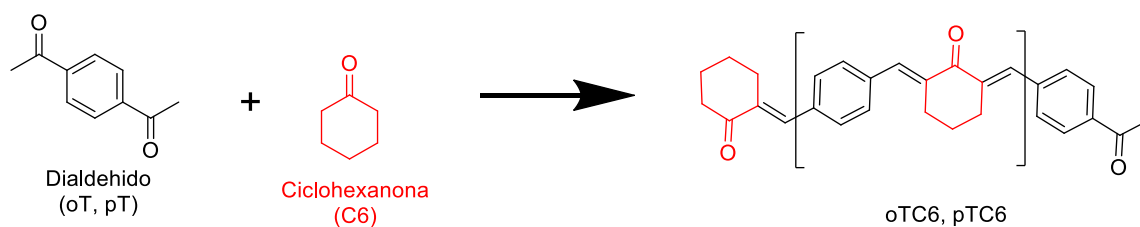
Cetona		Aldehído			
		orto-ftalaldehído	meta-ftalaldehído	para-ftalaldehído	2-5-bis-octiloxi-tereftalaldehído
		oT	mT	pT	pbOT
Acetona	03			pT03	
2-butanona	04	oT04	mT04	pT04	
2-hexanona	06			pT06	
2-octanona	08			pT08	
2-undecanona	11			pT11	pbOT11
2-dodecanona	12	oT12	mT12	pT12	pbOT12
Ciclohexanona	C6	oTC6		pTC6	pbOTC6

Adicionalmente, se estudió el efecto de la cadena lateral al reaccionar el dialdehído con distintas 2-cetonas alifáticas de creciente peso molecular, partiendo de la propanona hasta la 2-dodecanona, como se ilustra en el Esquema 2.2 y según lo registrado en la columna 3, entradas 1 a la 6, de la Tabla 2. 1.



Esquema 2.2. Síntesis de polímeros de Claisen-Schmidt con distintas 2-cetonas.

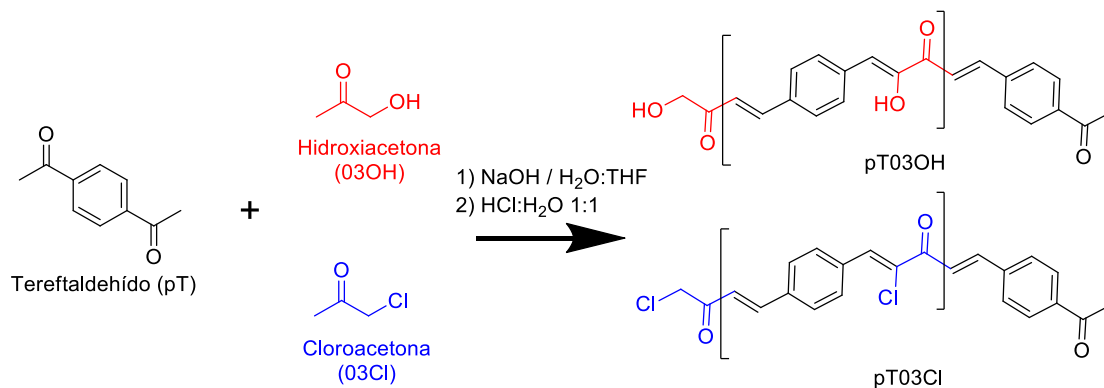
Asimismo, se comparó el comportamiento de cetonas alicíclicas con el de cetonas alifáticas mediante la reacción de ciclohexanona con dialdehídos, según se ilustra en el Esquema 2.3, entrada 7 de la Tabla 2. 1, columnas 1 y 3 de productos.



Esquema 2.3. Síntesis de polímeros de Claisen-Schmidt con cetonas alicíclicas.

Una segunda serie de experimentos consistió en estudiar el efecto de heteroátomos como grupos colgantes en los dobles enlaces en posición alfa al carbonilo, como se describe en la

Tabla 2. 2. Se estudió también un grupo de materiales con heteroátomos como grupos colgantes. Para tal fin, se sustituyó la cetona utilizada por hidroxiacetona y cloroacetona, para estudiar el efecto de la presencia de grupos colgantes hidroxilo y cloro, como se muestra en el Esquema 2.4.



Esquema 2.4. Síntesis de polímeros de Claisen-Schmidt con cetonas con heteroátomos en el doble enlace.

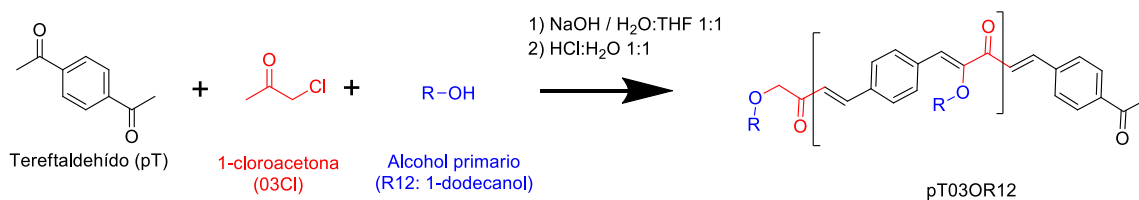
Tabla 2. 2. Productos de condensación de Claisen-Schmidt con grupos sustituyentes en el doble enlace olefinico.

	Sustituyentes heteroátomo en doble enlace		Sustituyentes alcóxido en doble enlace	
	Cl	OH	-O(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>	-O(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> CH <sub>3</sub>
para-ftalaldehído	pT03Cl	pT03OH	pT03OR8	pT03OR12
2-5-bis-octiloxi-tereftalaldehído			pbOT03OR8	pbOT03OR12

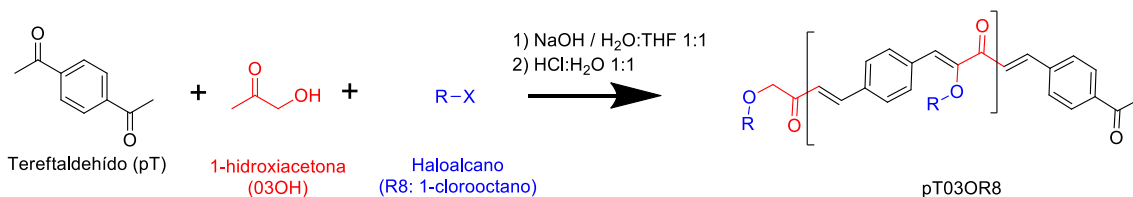
A partir de los materiales obtenidos, se exploró la posibilidad de obtener polímeros con cadenas laterales alcoxílicas en posición  $\alpha$  al grupo carbonilo. En particular, se evaluaron los productos de tereftalaldehído con 1-octiloxipropanona y 1-dodeciloxipropanona generadas *in situ* mediante la síntesis de Williamson durante la condensación de Claisen-Schmidt por dos rutas distintas. En la primera ruta, se hizo reaccionar una halocetona con un alcohol primario para producir una alcoxicetona al mismo tiempo que ocurría la reacción de Claisen-Schmidt entre el dialdehído y el grupo carbonilo de la halocetona; mientras que en la segunda ruta, la halocetona fue sustituida por hidroxicetona y el alcohol por un haloalcano, siguiendo las mismas condiciones de reacción, según se ilustra en el Esquema 2.5 y se resume en la entrada 1, columnas 3 y 4 de productos, en la

Tabla 2. 2.

a) Ruta Cloroacetona



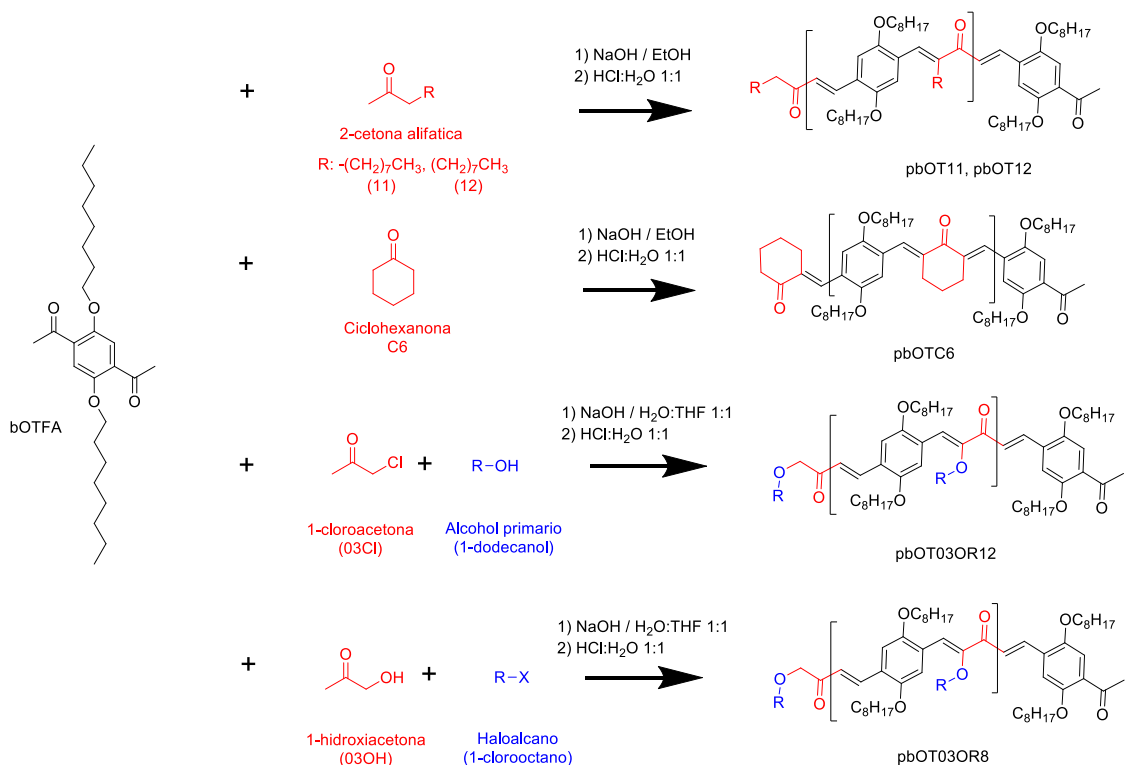
b) Ruta Hidroxiacetona



Esquema 2.5. Síntesis de polímeros de Claisen-Schmidt con alcocetonas generadas *in situ* por la reacción de Williamson. a) Ruta cloroacetona y b) ruta hidroxiacetona.

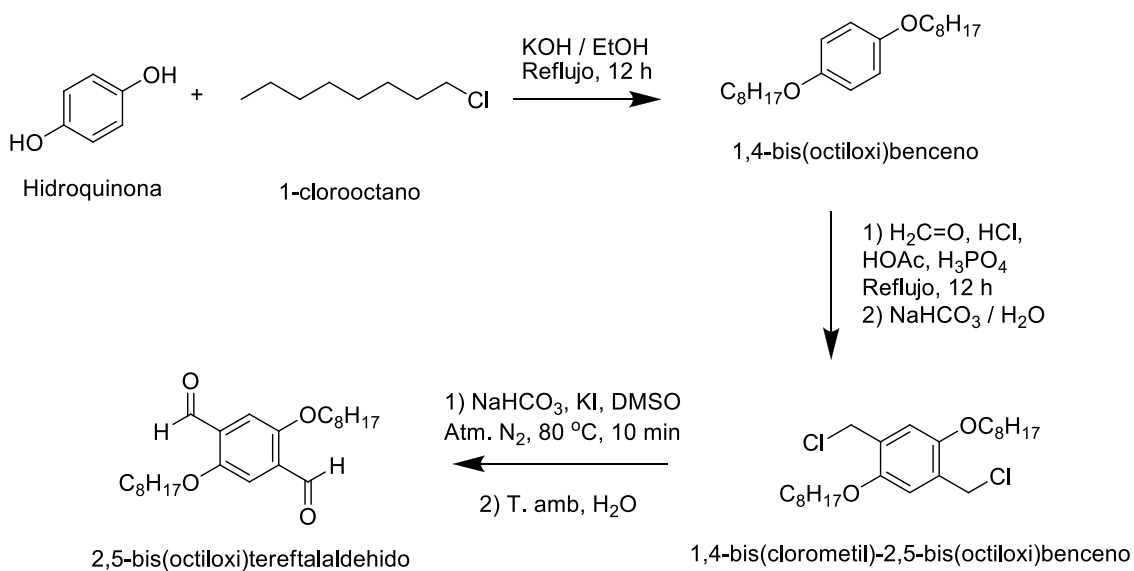
Con base en los resultados anteriores, se repitieron los principales experimentos utilizando el dialdehído disustituído 2,5-bis(octiloxi)tereftaldehído (bOTFA) con el fin de mejorar las propiedades de solubilidad y posiblemente fluorescencia de los materiales resultantes, como se ilustra en el Esquema 2.6 y las entradas 5 a 7, columna 4 de productos, Tabla 2. 1.





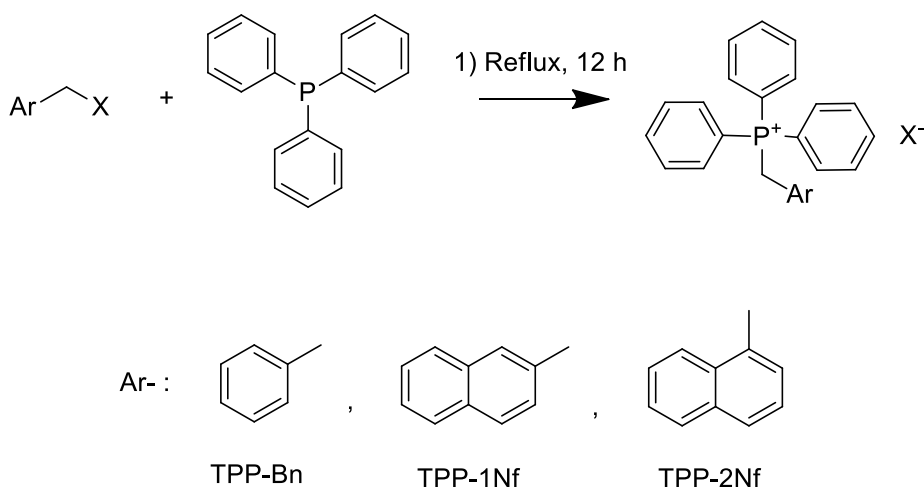
Esquema 2.6. Síntesis de polímeros de Claisen-Schmidt con bOTFA.

Para tal fin, se utilizó tanto bOTFA comercial como sintetizado en el laboratorio a partir de hidroxiquinona, según la ruta sintética presentada en el Esquema 2.7.



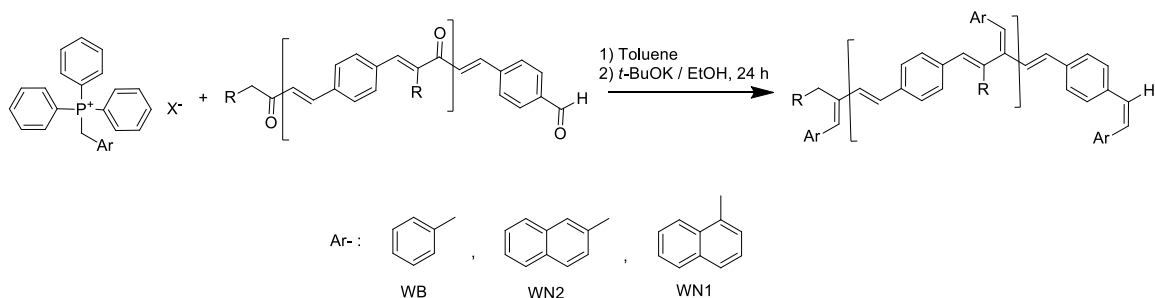
Productos de condensación selectos fueron posteriormente modificados ya sea por medio de una reacción de Wittig, una reacción con aminas primarias o con hidroxilamina, para sustituir los grupos carbonilo (C=O) por dobles enlace C=C o funciones imino (C=N), respectivamente.

En el primer caso, los iluros de fosfonio se prepararon a partir de halogenuros aromáticos previo a la reacción de Wittig (Esquema 2.8).



Esquema 2.8. Síntesis de iluros de fosfonio aromáticos para reacción de Wittig.

Una vez sintetizadas las sales de Wittig, éstas se hicieron reaccionar con el polímero durante 24 h a temperatura ambiente en tolueno en presencia de *tert*-butóxido de potasio para producir el polímero modificado, según el esquema 8.



Esquema 2.9. Modificación de polímeros conjugados mediante la reacción de Wittig.

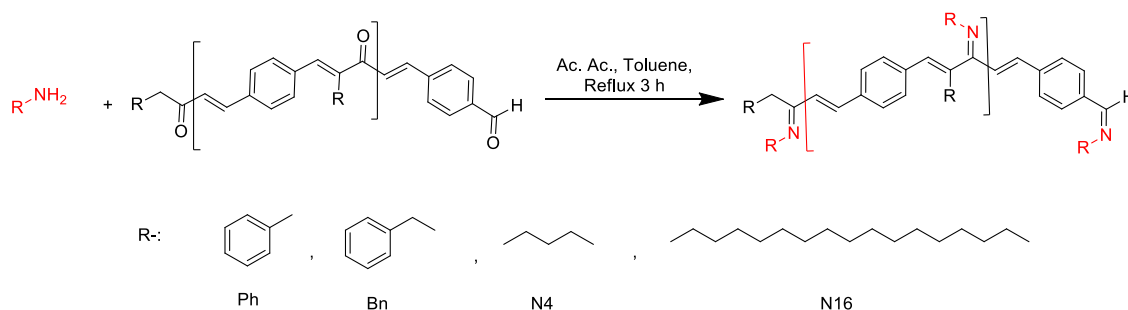
Los productos obtenidos fueron purificados mediante cromatografía en columna para aislar el polímero modificado y eliminar impurezas y subproductos de la reacción.

La Tabla 2. 3 resume la nomenclatura utilizada para los productos modificados obtenidos y los materiales de partida en cada caso.

Tabla 2. 3. Productos de modificación de Wittig con distintas sales de fosfonio sobre distintos polímeros base.

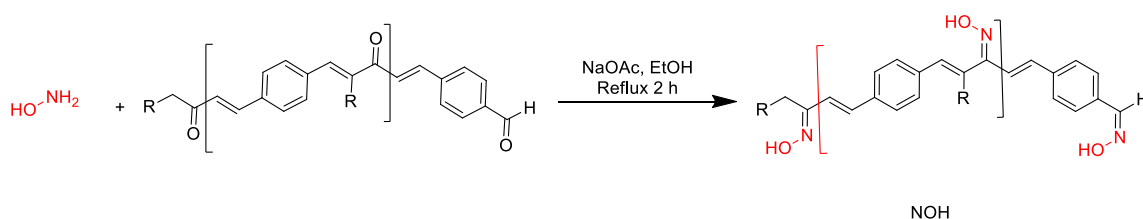
Modificación de Wittig			
Polímero	Sal de fosfonio		
	Cloruro de bencil fosfonio (TPP-Bn)	Cloruro de 1-naftil fosfonio (TPP-1Nf)	Cloruro de 2-naftil fosfonio (TPP-2Nf)
pT11	pT11WB	pT11WN1	pT11WN2
pbOT11		pbOT11WN1	
pbOTC6		pbOTC6WN1	
pbOT03OR8		pbOT03OR8WN1	
pbOT03OR12		pbOT03OR12WN1	

De manera independiente, se realizó una segunda serie de modificaciones de los polímeros utilizando aminas e hidroxilamina comerciales. En la modificación con aminas (Esquema 2.10), el polímero disuelto en tolueno, con ácido acético como catalizador, se deja a reflujo por 3 h antes de evaporarse a presión reducida y lavarse con metanol.



Esquema 2.10. Modificación de polímeros de Claisen-Schmidt con aminas primarias.

En cambio, la modificación con hidroxilamina se llevó a cabo en medio alcohólico a reflujo por 2 h, utilizando acetato de sodio como catalizador (Esquema 2.11).



Esquema 2.11. Modificación de polímeros de Claisen-Schmidt con hidroxilamina.

Una vez modificados, los productos de estas reacciones fueron purificados por cromatografía en columna o evaporación a presión reducida.

La Tabla 2. 4 resume los productos obtenidos a partir de estas modificaciones, indicando su nombre y los materiales de partida utilizados.

Tabla 2. 4. Productos de modificación con sustituyentes nitrogenados sobre el enlace carbonilo del polímero base

Polímero	Iminas				Oxima
	n-butilamina	Anilina	n-hexadecilamina	Bencilamina	Hidroxilamina
pT11	pT11N4	pT11NPh	pT11N16	pT11NBn	pT11NOH
pbOT11	pbOT11N4	pbOT11NPh			pbOT11NOH
pbOTC6	pbOTC6N4	pbOTC6NPh			pbOTC6NOH

### 2.3 Análisis Instrumental

Tanto a los productos de condensación como aquellos sustituidos se les hizo una caracterización optoelectrónica, estructural y de peso molecular por medio de espectroscopia de UV-Vis, espectroscopia de fotoluminiscencia (PL), espectroscopia de infrarrojo (IR), resonancia magnética nuclear de protón (NMR  $^1\text{H}$ ) y cromatografía de permeación en gel (GPC).

La elucidación de las funcionalidades presentes se llevó a cabo en un espectrofotómetro de transformada de Fourier (FT-IR) Nicolet 6700 (Thermo Scientific) en pastilla de KBr anhidro y con el software Omnic version 9.2.

Asimismo, la estructura de los materiales se analizó mediante un espectrómetro de resonancia magnética nuclear de protón Varian de 400 MHz.

Los pesos moleculares se determinaron en un cromatógrafo de permeación en gel PL-GPC50 (GPC) Plus Integrated SEC/GPC, con detectores de índice de refracción y ultravioleta con columnas de poliestireno-divinilbenceno previamente calibrado con estándares de poliestireno a 40 °C, usando disoluciones de 5 mg/mL previamente filtradas en membranas de porosidad de 10  $\mu\text{m}$ .

La caracterización optoelectrónica se llevó a cabo en disolución a una concentración de 0.1 mg/mL en THF utilizando un espectrofotómetro UV-Vis Cary 5000 UV-Vis-NIR (Agilent Technologies) en el rango de longitudes de 200

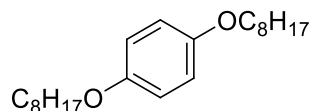
- 800 nm y analizados en el software incluido Varian Cary WinUV versión 4.10, salvo donde se indique de otro modo.

El ancho de banda prohibida óptica ( $E_g$ ) se determinó suponiendo transiciones electrónicas directas permitidas mediante la extrapolación de la recta del lado de menor energía de la gráfica de la banda UV-Vis en términos de la absorbancia al cuadrado contra la longitud de onda expresada en eV<sup>[52,53 74]</sup>.

Las propiedades de emisión de los materiales se analizaron en un espectrómetro de luminiscencia LS 55 (Perkin Elmer) a rangos variables en función de la emisión de la muestra.

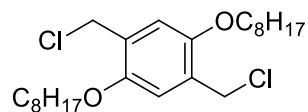
## 2.4 Procedimientos de Síntesis

### 2.4.1. Síntesis de 1,4-bis(octiloxi)benceno



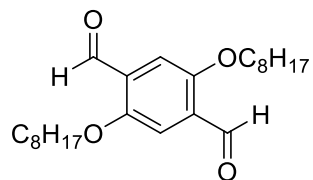
En un matraz bola de tres bocas equipado con un condensador y un agitador magnético se disolvieron 15.2900 g de hidróxido de potasio (KOH, 0.27 mol, 3 equivalentes) en 120 mL de etanol absoluto (EtOH) a temperatura ambiente. A la mezcla resultante, se le añadieron 10.000 g de hidroxiquinona (HQ, 90.81 mmol, 1 equivalente) y el sistema se calentó a reflujo. Posteriormente, se añadieron 46.3 mL de 1-clorooctano (OcCl, 181.62 mmol, 2 equivalentes) con agitación constante y se dejó reaccionar durante 24 h. Transcurrido el tiempo de reacción, la mezcla de reacción se filtró a presión reducida y se lavó con metanol (MeOH). El sólido recuperado se redisolvió en cloroformo ( $\text{CHCl}_3$ ) y se volvió a filtrar. El producto puro se precipitó con MeOH frío, se filtró a vacío y se lavó con MeOH frío. La reacción procedió con un 63% de rendimiento, obteniéndose un producto en forma de cristales blancos.<sup>[75]</sup>

#### 2.4.2. Síntesis de 1,4-bis(clorometil)-2,5-bis(octiloxi)benceno



En un matraz de una boca equipado con un condensador y un agitador magnético se colocaron 3.000 g de 1,4-bis(octiloxi)benceno (BOB, 8.97 mmol, 1 equivalente) y 40 mL de ácido acético glacial (HOAc). A la mezcla se le adicionaron 13.8 mL de ácido clorhídrico concentrado (HCl, 1.60 mol, 17 equivalentes), y 3 mL de una formaldehído al 37 % m/v (CH<sub>2</sub>O, 0.36 mol, 4 equivalentes). La mezcla resultante se calentó a reflujo durante 24 h bajo agitación constante. Transcurrido el tiempo de reacción, se dejó enfriar a temperatura ambiente y se vertió en una solución saturada de bicarbonato de sodio (NaHCO<sub>3</sub>). A la mezcla resultante se le realizaron extracciones por triplicado con 40 mL de CHCl<sub>3</sub>. Posteriormente, se lavó la fase orgánica con agua desionizada y se filtró sobre una cama de sulfato de magnesio (MgSO<sub>4</sub>) anhidro, para después eliminar el solvente a presión reducida en un rotoevaporador. El producto crudo obtenido se purificó por medio de cromatografía en columna, con alúmina activada neutra como fase estacionaria y utilizando un como eluyente una mezcla 8:2 hexano - éter etílico. Se obtuvo un producto en forma de cristales amarillentos con un rendimiento de 37%.<sup>[76]</sup>

#### 2.4.3 Síntesis de 1,4-bis(octiloxi)tereftalaldehído



En un matraz de tres bocas equipado con un condensador y una barra de agitación magnética se colocaron 2.0330 g de  $\text{NaHCO}_3$  (24.2 mmol, 4 equivalentes) y 0.6945 g de yoduro de sodio ( $\text{NaI}$ , 4.64 mmol, 1 equivalente). A esta mezcla se le agregaron 100 mL de dimetilsulfóxido (DMSO) anhidro y se purgó el sistema con  $\text{N}_2$  antes de calentarse a 80 °C. Mediante una jeringa, se añadieron 2.000 g de 1,4-bis(clorometil)-2,5-bis(octiloxi)benceno (CMOB, 4.64 mmol, 1 equivalente) disueltos en DMSO. La mezcla se dejó reaccionar durante 10 min antes de dejarse enfriar a temperatura ambiente y añadir 100 mL de agua desionizada. A la solución resultante se le realizaron extracciones por triplicado con 40 mL de éter etílico; las fases orgánicas se recolectaron y lavaron con agua por triplicado antes de filtrarse sobre una cama de  $\text{MgSO}_4$  anhidro y secarse a presión reducida. El producto obtenido fue purificado por cromatografía en columna con alúmina activada neutra como fase estacionaria y usando una mezcla 9:1 hexano - éter etílico como fase móvil. Se obtuvo un producto en forma de cristales amarillos con un rendimiento de 14%.<sup>[77]</sup>

#### 2.4.4. Polimerización de Claisen-Schmidt de dialdehídos y 2-cetonas alifáticas y alicíclicas

En un matraz bola de tres bocas equipado con un condensador y un agitador magnético se disolvieron 0.3400 g de hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ) en 30 mL de EtOH a temperatura ambiente y bajo agitación constante. A la solución resultante se le adicionaron 7.46 mmol (0.77 mmol para las entradas 12 y 13)



del dialdehído seleccionado (Tabla 2.5, columna 2) bajo las mismas condiciones. Posteriormente, se agregó gota a gota una mezcla de 8.20 mmol (1.1 equivalentes) de la 2-cetona alifática (Tabla 2.5, columna 3) seleccionada disueltos en 10 mL de EtOH. Concluida la adición, se elevó la temperatura del sistema a 70 °C y se dejó reaccionar durante 0.5 h. Terminado el tiempo de reacción, se agregaron 15 mL de una solución 1:1 H<sub>2</sub>O - HCl concentrado gota a gota bajo agitación y se dejó reaccionar durante otras 0.5 h. A continuación se realizaron extracciones por triplicado a la mezcla de reacción utilizando tolueno. A la fase orgánica se le realizaron lavados con agua destilada hasta obtener un pH 6 - 7 y se filtró sobre una cama de MgSO<sub>4</sub> anhidro. Finalmente, el solvente de la fase orgánica se evaporó a presión reducida en un rotoevaporador y se dejó secar al aire durante una noche.<sup>[7,78]</sup>

La Tabla 2.5 resume los productos obtenidos mediante este procedimiento junto con sus rendimientos.

Tabla 2.5. Productos de polimerización con cetonas alifáticas y alicíclicas

No.	Dialdehído	2-cetona	Abreviatura	% Rendimiento
1	Ftalaldehído	Dodecanona	oT12	54
2	Isoftalaldehído	Dodecanona	mT12	94
3	Tereftalaldehído	Dodecanona	pT12	85
4	Tereftalaldehído	Propanona	pT03	93
5	Tereftalaldehído	Butanona	pT04	95
6	Tereftalaldehído	Hexanona	pT06	92
7	Tereftalaldehído	Octanona	pT08	86
8	Tereftalaldehído	Undecanona	pT11	84
9	Tereftalaldehído	Ciclohexanona	pTC6	91
10	Ftalaldehído	Ciclohexanona	oTC6	96
11	Tereftaldehído + Ftalaldehído	Ciclohexanona	(o/p)T-C6	98
12	2,5-bis(octiloxi)tereftalaldehído	Undecanona	pbOT11	99
13	2,5-bis(octiloxi)tereftalaldehído	Ciclohexanona	pbOTC6	70

#### *2.4.5. Polimerización de Claisen-Schmidt con 2-cetonas alcoólicas generadas in situ por medio de la reacción de Williamson*

En un matraz bola de tres bocas equipado con un condensador y un agitador magnético se disolvieron 0.3400 g de NaOH en 30 mL de una mezcla de THF y agua desionizada a temperatura ambiente y bajo agitación constante. A la solución resultante se le adicionaron 7.46 mmol (0.77 mmol para las entradas 3 y 4) del dialdehído seleccionado (

Tabla 2.6, columna 2) bajo las mismas condiciones y se calentó el matraz de reacción a 70 °C. Posteriormente, se agregó gota a gota una mezcla de 8.20 mmol (1.1 equivalentes) de la cetona seleccionada (

Tabla 2.6, columna 3) y 8.20 mmol (1.1 equivalentes) del correspondiente alcohol o haluro de alquilo (

Tabla 2.6, columna 4) disueltos en 10 mL de THF. Concluida la adición, se dejó reaccionar durante 0.5 h, tras lo cual, se agregaron gota a gota 15 mL de una solución 1:1 agua - HCl concentrado bajo agitación y se dejó reaccionar durante otras 0.5 h antes de dejarse enfriar a temperatura ambiente. A continuación se realizaron extracciones por triplicado a la mezcla de reacción utilizando tolueno. A la fase orgánica se le realizaron lavados con agua destilada hasta obtener un pH 6 - 7 y se filtró sobre una cama de  $\text{MgSO}_4$  anhidro. Finalmente, el solvente de la fase orgánica se evaporó a presión reducida en un rotoevaporador y se dejó secar al aire durante una noche.

La

Tabla 2.6 resume los productos obtenidos mediante este procedimiento junto con sus rendimientos.

Tabla 2.6. Productos de polimerización de Claisen-Schmidt con cetonas susceptibles a la reacción de Williamson

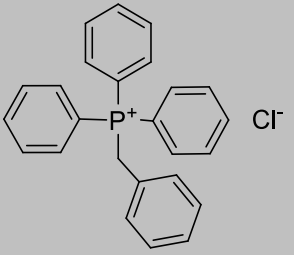
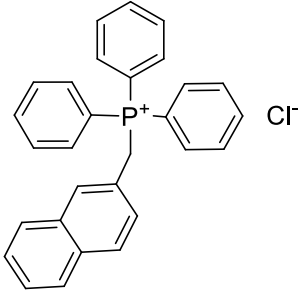
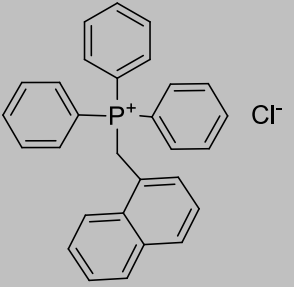
No.	Dialdehído	Cetona	Alcohol / Haluro	Abrev.	% Rend.
1	Tereftalaldehído	Hidroxiacetona	1-clorooctano	pT03OR8	79 %
2	Tereftalaldehído	Cloroacetona	1-dodecanol	pT03OR12	65 %
3	2,5-bis(octiloxi) tereftalaldehído	Hidroxiacetona	1-clorooctano	pbOT03OR8	99 %
4	2,5-bis(octiloxi) tereftalaldehído	Cloroacetona	1-dodecanol	pbOT03OR12	83 %

#### 2.4.6. Preparación de iluros de fosfonio estabilizados

En un matraz bola de una boca equipado con un condensador se disolvieron (56.6 mmol) del halometil aromático (Tabla 2.7, columna 2) y 56.6 mmol (1.5 equivalentes) de trifenilfosfina (TPP) en 30 mL de tolueno o DMF. La mezcla de reacción se calentó a reflujo bajo agitación magnética y se dejó reaccionar durante 24 h. Concluido el tiempo de reacción, se dejó enfriar a la mezcla de reacción y se filtró. El producto obtenido se lavó con éter etílico y se dejó secar al aire durante una noche.<sup>[78]</sup>

La Tabla 2.7 resume los productos obtenidos mediante este procedimiento junto con sus rendimientos.

Tabla 2.7. Preparación de ilurios de fosfonio estabilizados.

No.	Estructura	Halogenuro aromático	Nomenclatura	% Rend.
1		cloruro de bencilo	TPP-Bn	74.23 %
2		2-clorometilnaftaleno	TPP-2Nf	65.47 %
3		1-clorometilnaftaleno	TPP-1Nf	83.85 %

#### 2.4.7. Modificación de Wittig sobre productos de Claisen-Schmidt

En un matraz bola de una boca equipado con un condensador se disolvieron 0.25 g del producto de condensación obtenido (Tabla 2.8, columna 2) en  $\text{CHCl}_3$  o tolueno. A continuación se agregaron 1.5 equivalentes de la sal de Wittig seleccionada (Tabla 2.8, columna 3; calculados en base a la unidad repetitiva del producto de condensación) con agitación. Una vez disuelta la sal de Wittig, se agregaron 2 mL de una solución 1.05 M de *tert*-butóxido de potasio en EtOH. La solución resultante se dejó reaccionar por 36 h a temperatura

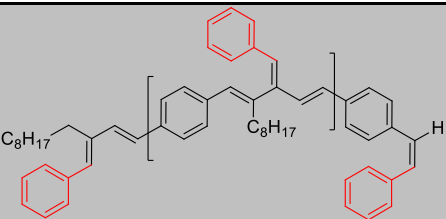
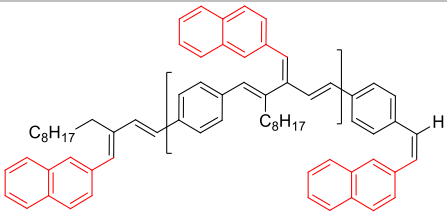
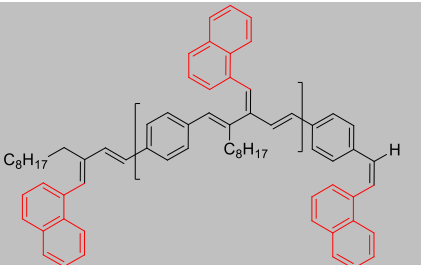


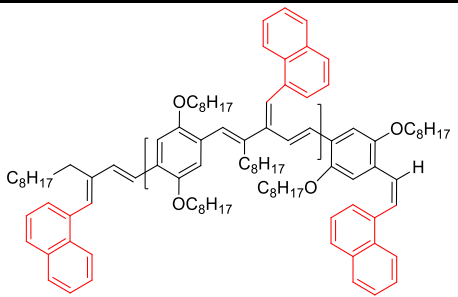
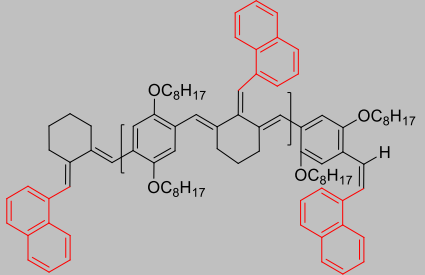
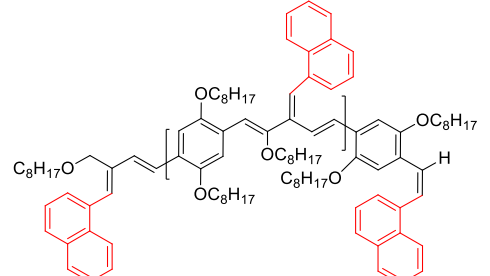
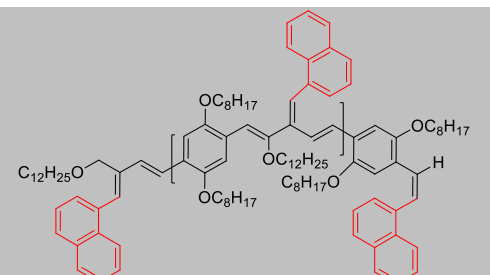
ambiente lavarse con agua desionizada y filtrarse sobre una cama de  $\text{MgSO}_4$  anhidro. <sup>[78]</sup>

Posteriormente, el producto fue secado a presión reducida y se dejó secar una noche antes de purificarse por medio de una columna cromatográfica, utilizando como fase estacionaria alúmina neutra activada y como eluente una mezcla 9:1 de hexano - acetato de etilo. El producto resultante fue un sólido amarillento.

La Tabla 2.8 resume los productos obtenidos mediante este procedimiento junto con sus rendimientos después de la purificación por columna.

Tabla 2.8. Modificación de Wittig de los productos de Claisen-Schmidt.

No.	Estructura	Polímero	Iluro de Fosfonio	Nomenclatura	% Rend.
1		pT11	TPP-Bn	pT11WB	93 %
2		pT11	TPP-Nf2	pT11WN1	89 %
3		pT11	TPP- Nf1	pT11WN2	75 %

4		pbOT11	TPP- Nf1	pbOT11WN1	54 %
5		pbOTC6	TPP- Nf1	pbOTC6WN1	48 %
6		pbOT03OR8	TPP- Nf1	pbOT03OR8WN1	41 %
7		pbOT03OR12	TPP- Nf1	pbOT03OR12WN1	30 %

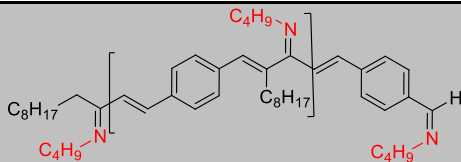
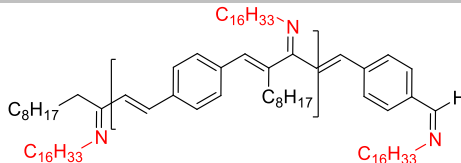
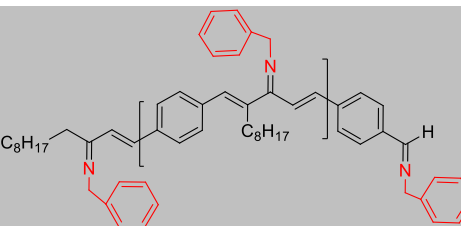
#### 2.4.8. Modificación con aminas primarias sobre productos de Claisen-Schmidt

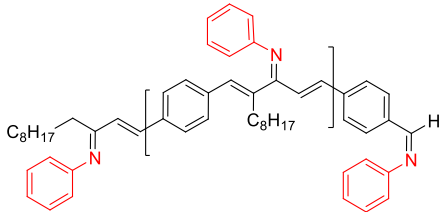
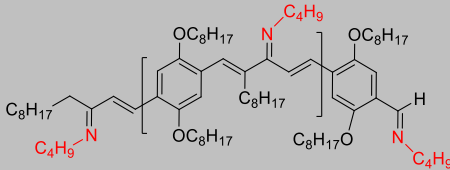
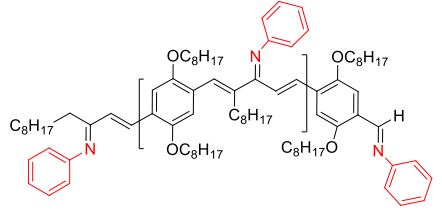
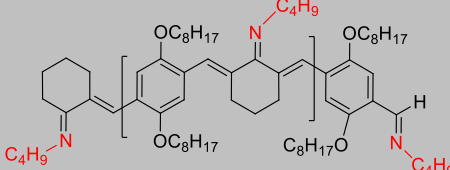
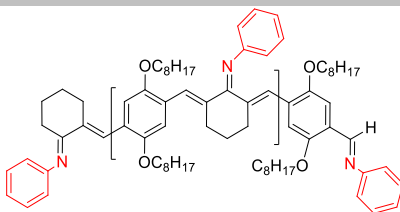
En un matraz bola de una boca equipado con una trampa Dean-Stark y un condensador se disolvieron 0.25 g del producto de condensación obtenido (Tabla 2.9, columna 2) en tolueno. A continuación se agregaron 2.0 equivalentes de la amina seleccionada (Tabla 2.9, columna 3; calculados en

base a la unidad repetitiva del producto de condensación) y 5 gotas de ácido acético como catalizador bajo agitación constante. El sistema se calentó a reflujo (a 110 °C) y se dejó reaccionar durante 3 h, a partir del momento en que se empezó a recolectar tolueno en la trampa Dean-Stark. Concluido el tiempo de reacción, el producto obtenido se filtró sobre una cama de MgSO<sub>4</sub> anhidro antes de llevarse a sequedad a presión reducida utilizando un rotoevaporador. Para aminas de mayor peso molecular (Tabla 2.9, entrada 4), el producto se purificó adicionalmente mediante cromatografía en columna, con alúmina neutra activada como fase estacionaria y una mezcla 1:9 acetato de etilo:hexano como eluyente.<sup>[79]</sup>

La Tabla 2.9 resume los productos obtenidos mediante este procedimiento junto con sus rendimientos después de la purificación por columna.

Tabla 2.9. Modificación con aminas primarias sobre productos de Claisen-Schmidt.

No.	Estructura	Base	Amina	Nomenclatura	% Rend.
1		pT11	n-butilamina	pT11N4	89
2		pT11	n-hexadecilamina	pT11N16	75
3		pT11	Bencilamina	pT11NBn	97

4		pT11	Anilina	pT11NPh	95
5		pbOT11	Butilamina	pbOT11N4	95
6		pbOT11	Anilina	pbOT11NPh	94
7		pbOTC6	Butilamina	pbOTC6N4	93
8		pbOTC6	Anilina	pbOTC6NPh	96

#### 2.4.9. Modificación con hidroxilamina sobre productos de Claisen-Schmidt

En un matraz bola de una boca equipado con una trampa Dean-Stark y un condensador se disolvieron 0.25 g del producto de condensación obtenido (Tabla 2.10, columna 2) en etanol. A continuación se agregaron 1.1 equivalentes de hidroxilamina, calculados en base a la unidad repetitiva del producto de condensación, y 1.1 equivalentes de acetato de sodio (NaOAc) bajo agitación constante. El sistema se calentó a reflujo (a 78.3 °C) y se dejó reaccionar durante 2 h, a partir del momento en que se empezó a recolectar

tolueno en la trampa Dean-Stark. Concluido el tiempo de reacción, el producto obtenido se dejó enfriar y se filtró sobre una cama de  $\text{MgSO}_4$  anhidro antes de llevarse a sequedad a presión reducida utilizando un rotoevaporador.<sup>[80]</sup>

La Tabla 2.10 resume los productos obtenidos mediante este procedimiento junto con sus rendimientos después de la purificación por columna.

Tabla 2.10. Modificación con aminas primarias sobre productos de Claisen-Schmidt

No.	Estructura	Pdto. de CS	Abrev.	% Rend.
1		pT11	pT11NOH	87
2		pbOT11	pbOT11NOH	95
3		pbOTC6	pbOTC6NOH	77

## CAPÍTULO 3

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Efecto del Isómero de dialdehído sobre el polímero resultante de la condensación de Claisen-Schmidt

Se llevó a cabo un estudio inicial del efecto de la isomería del dialdehído en el polímero resultante. Los dialdehídos utilizados fueron ftalaldehído (*orto*-), isoftalaldehído (*meta*-) y tereftalaldehído (*para*-); los cuales se polimerizaron en primera instancia con 2-butanona. Los productos de estas reacciones fueron un polvo de color crema soluble en etanol, THF y tolueno para el producto con el isómero *orto*- y polvos de color amarillo insolubles en los solventes previamente mencionados tanto para el caso del producto con el isómero *meta*- y *para*-. Los productos obtenidos se caracterizaron en estado sólido por FT-IR para determinar los principales grupos funcionales presentes y por medio de espectroscopia UV-Vis y de fotoluminiscencia para determinar las propiedades optoelectrónicas.

Asimismo, debido a la falta de solubilidad de los productos obtenidos, se repitió el estudio sustituyendo la 2-cetona por 2-dodecanona, para asegurar la obtención de un producto soluble en THF y CHCl<sub>3</sub> y poder caracterizar detalladamente los polímeros obtenidos. Los productos de estas reacciones se obtuvieron como sólidos de aspecto resinoso amarillento, los cuales fueron caracterizados estructuralmente por FT-IR, NMR de <sup>1</sup>H, GPC y cuyas propiedades optoelectrónicas se determinaron mediante espectroscopia UV-Vis y de fotoluminiscencia (PL).

### 3.1.1. Caracterización estructural

En la Figura 3.1a se presentan los espectros FT-IR de productos de la condensación aldólica de 2-butanona con los distintos isómeros del dialdehído.

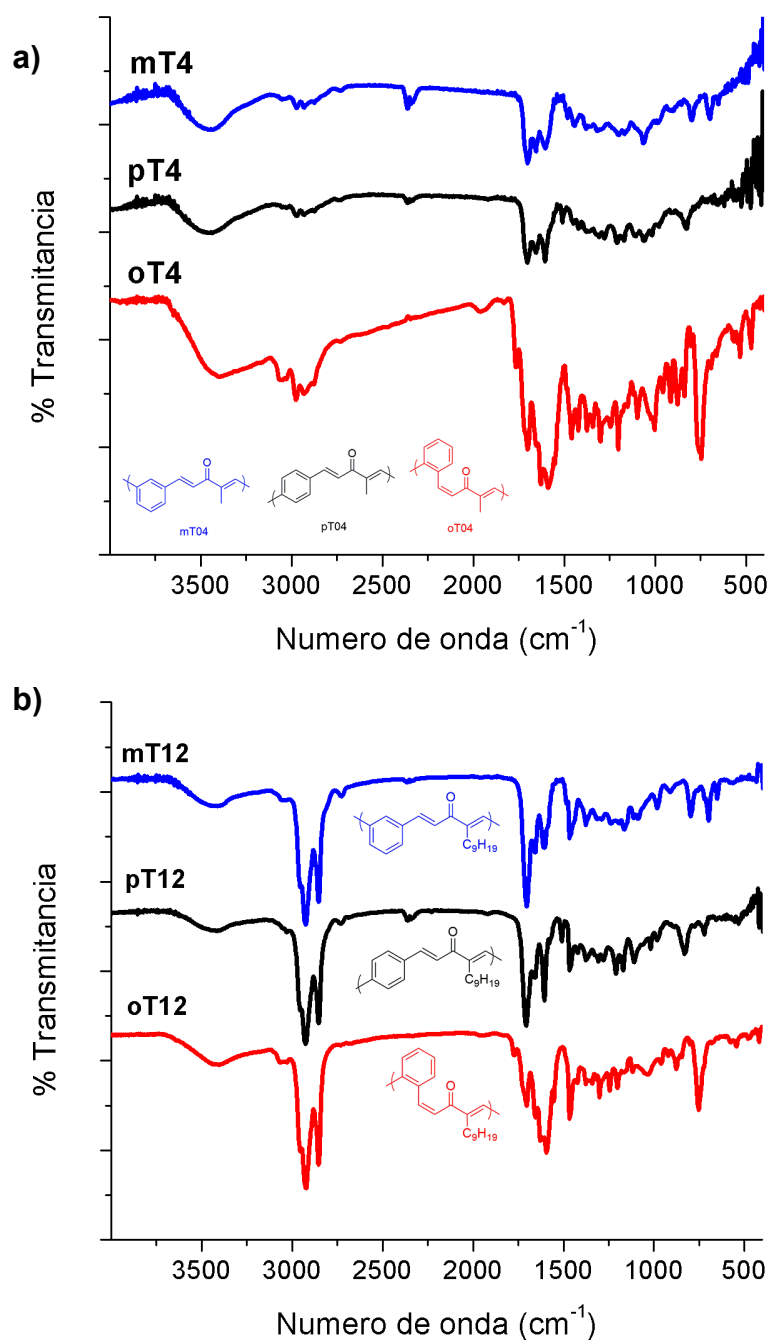


Figura 3.1 Espectros FT-IR de los productos de polimerización de Claisen-Schmidt de isómeros de dialdehído con a) butanona y b) 2-dodecanona.

En todos los espectros es posible observar una señal ancha en la región de  $3400\text{ cm}^{-1}$  característica de los grupos hidroxilo; la cual puede tener su origen en una deshidratación incompleta tras la adición de la mezcla  $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ . Un grupo de señales en la región de  $3020$ ,  $2970$ ,  $2921$  y  $2875\text{ cm}^{-1}$  corresponden a estiramientos C-H en grupos metilo y metileno terminales, tanto simétricos como asimétricos, respectivamente. La señal intensa en  $1697\text{ cm}^{-1}$  presente en todos los espectros es característica de los grupos carbonilo; sin embargo, cabe hacer mención de una señal a  $1750\text{ cm}^{-1}$  presente únicamente en el espectro del producto del isómero *orto*- (oT04), el cual sugiere la presencia de terminaciones aldehídicas en el producto, posiblemente debido a un impedimento estérico ante la proximidad de los puntos reactivos en la molécula.

Otros grupos observables son las señales localizadas en  $1655$  y  $1605\text{ cm}^{-1}$ , identificadas como estiramientos de grupos  $\text{C}=\text{C}$  alquenílicos y conjugados, respectivamente, ubicados en posiciones  $\alpha$  al carbonilo. Sin embargo, una diferencia entre los espectros se encuentra en la región entre  $860$  y  $735\text{ cm}^{-1}$ , donde es posible observar la señal correspondiente a la flexión del grupo C-H. En esta región, el producto del isómero *orto*- presenta una marcada señal a  $752\text{ cm}^{-1}$ , la cual se encuentra desplazada a valores más altos en el isómero *meta*- a  $796\text{ cm}^{-1}$  y a  $828\text{ cm}^{-1}$  en el isómero *para*-, en concordancia con lo esperado para isómeros disustituídos en las distintas posiciones del anillo aromático.

Por otro lado, en la Figura 3.1b se presentan los espectros FT-IR correspondientes a la serie realizada con 2-dodecanona con distintos isómeros de dialdehído. Para todos los casos es posible observar paralelismos en las señales observadas de los productos correspondientes a los mismos isómeros; sin embargo, la principal diferencia corresponde a la intensidad de la señal resultante de los estiramientos C-H de los grupos metileno de la cadena lateral alifática, tanto asimétricos ( $2923\text{ cm}^{-1}$ ) como simétricos ( $2853\text{ cm}^{-1}$ ), como era de esperarse debido a la mayor proporción de grupos metileno presentes en la



nueva estructura. Por otro lado, la señal ubicada en  $1704\text{ cm}^{-1}$  es atribuible a los grupos C=O cetónicos.

Por otro lado, en los espectros de NMR de protón de los productos de la serie de 2-dodecanona (

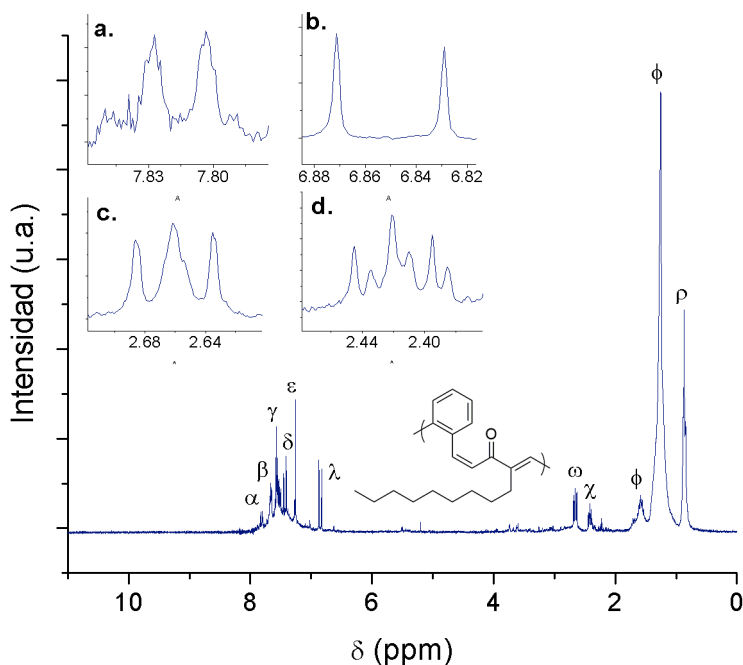


Figura 3.2 a Figura 3.4) es posible apreciar diversas señales atribuibles a las estructuras esperadas. Es de particular interés resaltar que los espectros presentan un ensanchamiento de los picos congruente con la naturaleza polimérica de los mismos; sin embargo, este efecto fue menor en el caso del

polímero resultante del isómero *orto*- (

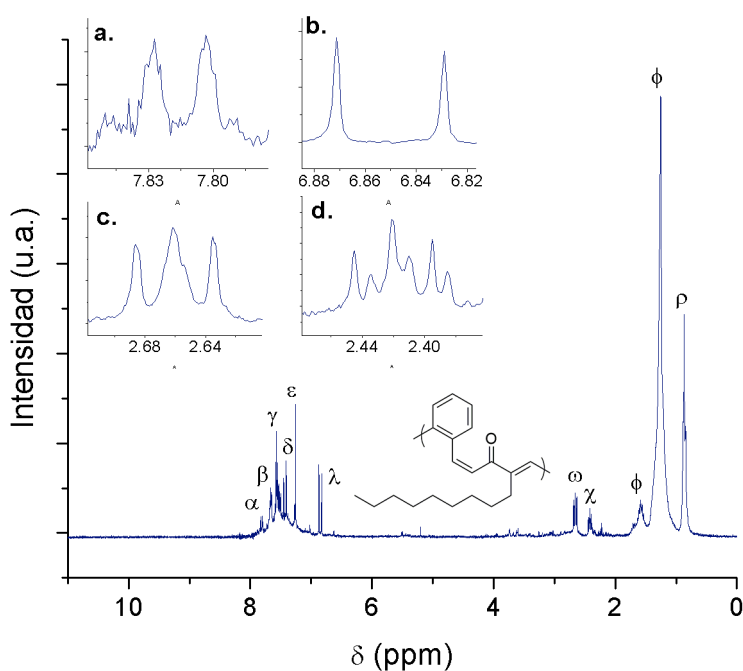


Figura 3.2), donde es posible apreciar la multiplicidad esperada de diversos protones según su entorno, como se describe más adelante. Esto sugiere un bajo grado de polimerización de este producto, posiblemente debido a un impedimento estérico ocasionado por una combinación de la proximidad de los grupos funcionales carbonilo entre sí y las cadenas laterales de la cetona, lo cual impidió el crecimiento de la cadena.

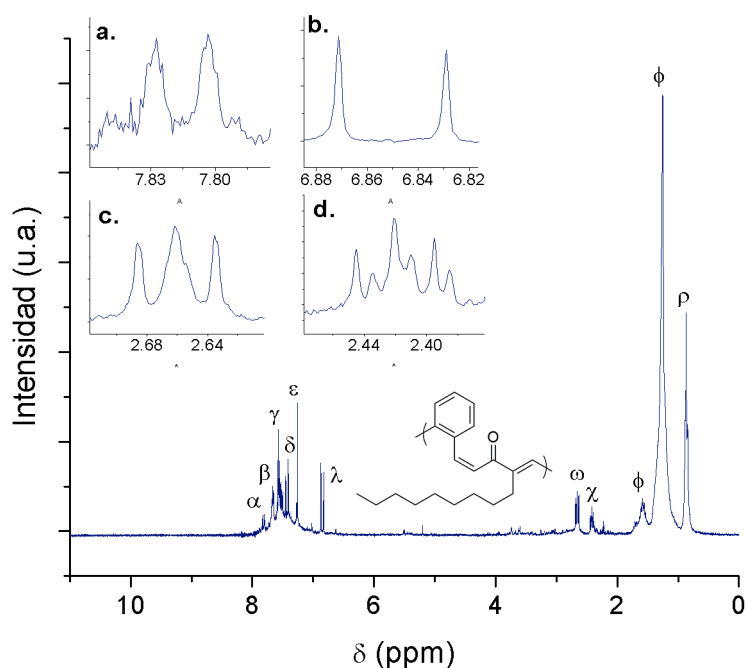


Figura 3.2 Espectro NMR  $^1\text{H}$  del polímero oT12. Insertos: a) y b) Dobletes atribuidos a protones olefínicos en configuración *cis*- y *trans*-, respectivamente. c) y d) Protones metilénicos terminales y no terminales, respectivamente.

En particular, el espectro del isómero *orto*- (oT12) presenta dos grupos de señales principales: un conjunto de señales ubicados en la región comprendida entre desplazamientos de 7 a 8 ppm, correspondientes a protones aromáticos y olefínicos y un segundo grupo de señales ubicados a desplazamientos ubicados desde 0.8 a 3 ppm.

En el primer conjunto, es posible distinguir un doblete centrado en 7.81 ppm con una constante de acoplamiento ( $J$ ) de 8 Hz (

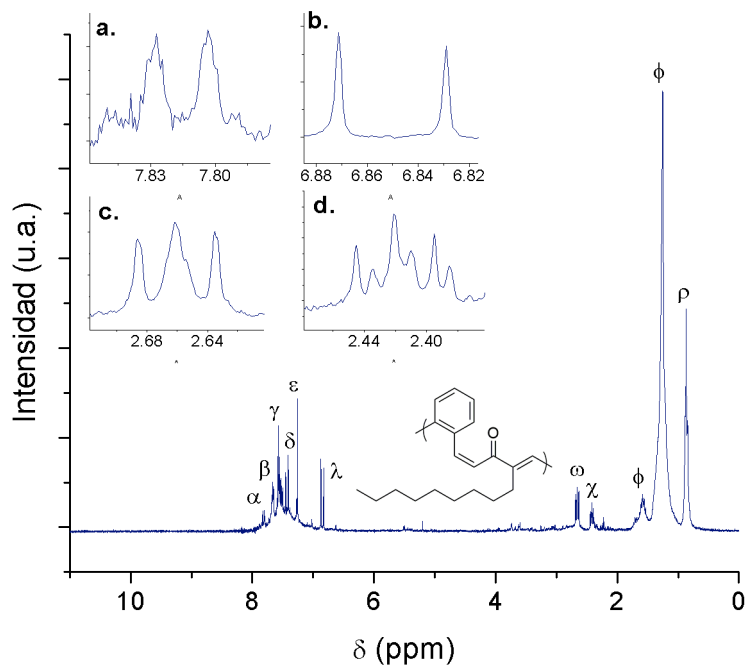


Figura 3.2, recuadro a), congruente con protones olefínicos en configuración *cis*; mientras que un segundo doblete centrado en 6.85 ppm con  $J = 16$  Hz (

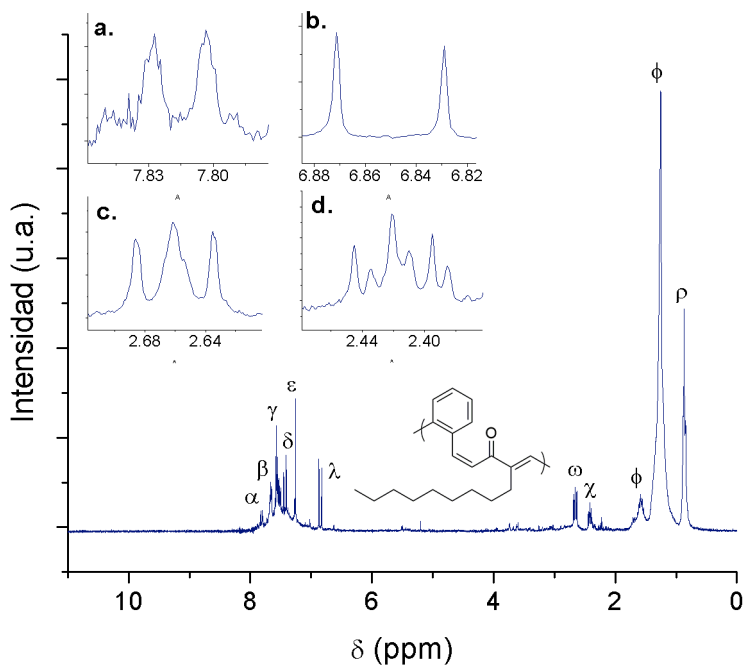


Figura 3.2, recuadro b) indica la presencia de protones olefínicos en configuración *trans*. En ambos casos, la integración de los picos resulta en una relación 1:1 entre ambas configuraciones; lo cual sugiere que la reacción de polimerización no presenta estereoselectividad.

A un desplazamiento de 7.25 ppm (

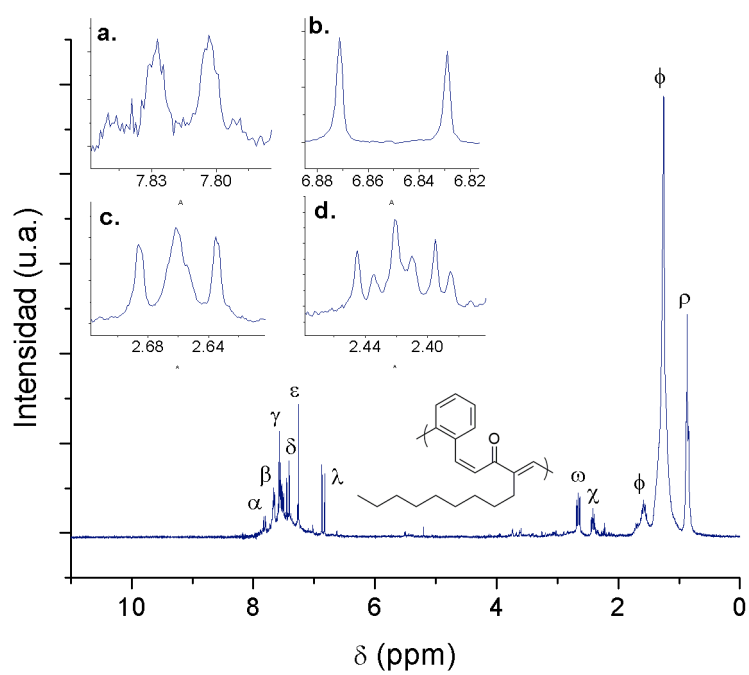


Figura 3.2,  $\epsilon$ ) es posible observar un singulete atribuible al protón en posición  $\alpha$  a la cadena alifática lateral en configuración *E*; mientras que a 7.57 ppm (

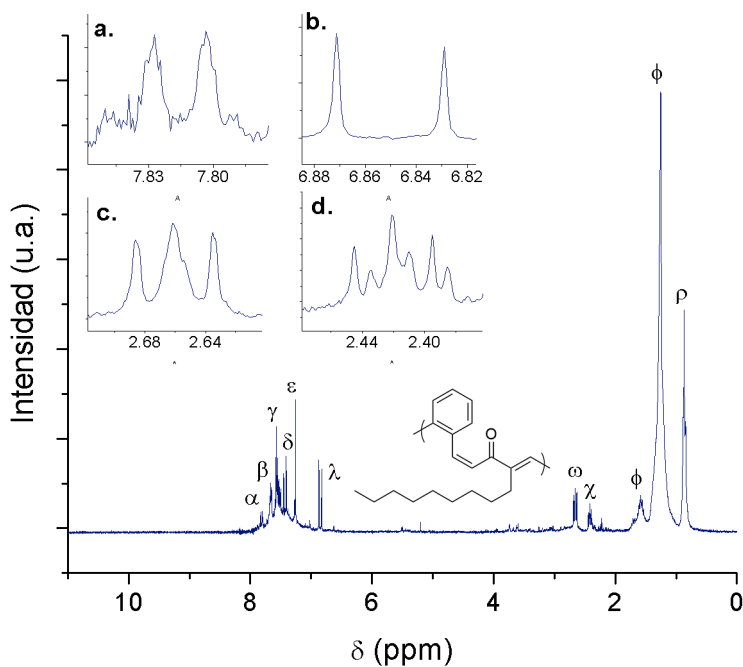


Figura 3.2,  $\gamma$ ) se aprecia un segundo singulete cuya integración coincide con el anterior pico, sugiriendo la conformación *Z* del mismo protón. Las señales restantes en la región de 7.40 a 7.70 ppm corresponden a señales múltiples de acoplamientos complejos característicos de grupos aromáticos sustituidos.

Por otro lado, en el segundo conjunto de señales se pueden observar dos tripletes centrados en 2.66 ppm y 2.42 ppm (

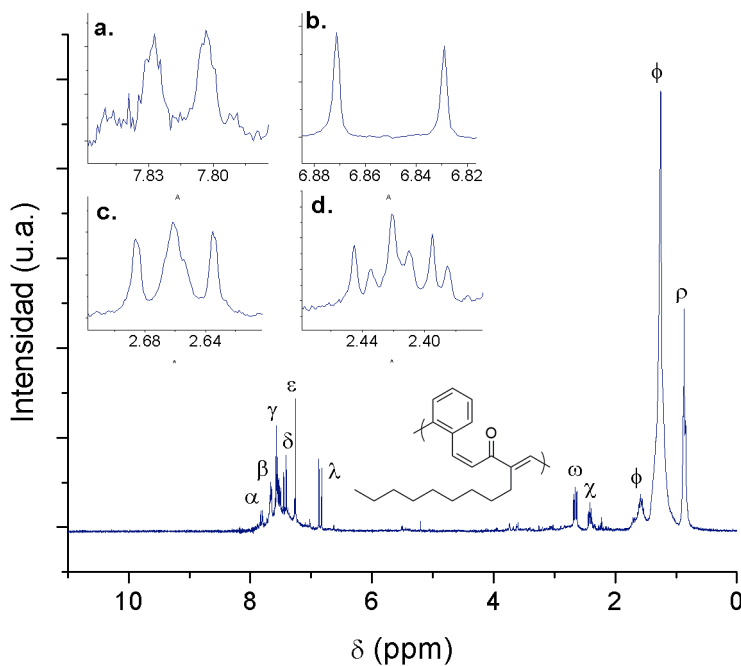


Figura 3.2, recuadros c y d, respectivamente); con valores de  $J = 8$  y  $10$  Hz, respectivamente, congruentes con grupos metileno ( $-\text{CH}_2$ ). Estos se pueden asignar satisfactoriamente a los protones del carbono de la cadena lateral ubicados en posición  $\beta$  a los grupos carbonilo. La presencia de dos señales distintas se puede explicar en función de la anisotropía ocasionada por la conjugación del sistema, con los protones ubicados en la terminación de las cadenas más protegidos y corridos a mayores desplazamientos; mientras que aquellos al interior de la cadena se encuentran desprotegidos y se ubican a desplazamientos menores. La relación entre la integral de ambos tripletes es de 2:1, sugiriendo que el producto consiste en cadenas cortas con tres grupos cetona en su estructura.

Otras señales de interés son un multiplete centrado en 1.58 ppm y un pico intenso en 1.25 ppm; ambas señales atribuidas a los metilenos de la cadena lateral en la estructura resultante. La relación de áreas entre ambas es



de 10:1, sugiriendo que las señales tienen su origen en los protones metilénicos del grueso de la cadena lateral y en el último metileno en posición  $\alpha$  al metilo terminal, cuyo entorno químico sería ligeramente distinto; asimismo, el multiplete presenta seis picos principales, lo cual sería congruente con lo predicho por la regla  $n + 1$  de la multiplicidad, al tener tres protones metílicos ( $-\text{CH}_3$ ) y dos metilénicos en los carbonos  $\alpha$  a su posición.

Finalmente, el triplete en la región de 0.88 ppm concuerda con lo esperado para protones metílicos alejado de la conjugación.

Asimismo, cabe resaltar la ausencia de una señal de protones aldehídicos en valores cercanos a 10 ppm, lo cual indica que las terminaciones de cadena son únicamente de tipo cetónico.

Por otro lado, en el espectro del producto del isómero *meta*- (mT12, Figura 3.3) presenta algunas diferencias respecto al anterior. En primer lugar, las señales en su mayor parte presentan un ensanchamiento significativo, coherente con una mayor longitud de la cadena polimérica. Otra diferencia significativa es la presencia de una señal en la región de 10 ppm, característica de protones aldehídicos; lo cual indica la presencia de terminaciones de cadena de este tipo (inserto a).

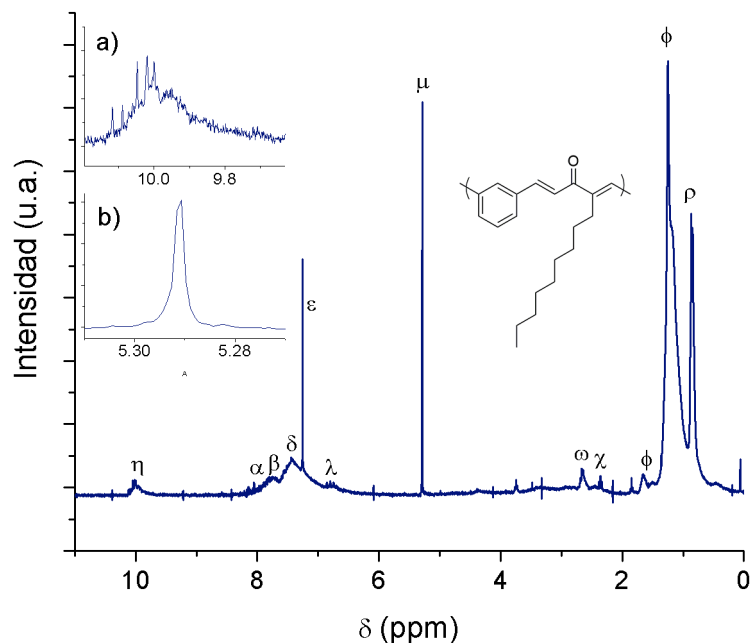


Figura 3.3 Espectro NMR  $^1\text{H}$  del polímero mT12. Insertos: a) Magnificación de la señal ubicada en 10.0 ppm de protones aldehídicos. b) Magnificación del singulete en 5.29 ppm atribuido al protón aromático ubicado entre los carbonilos.

Más aún, se observa la ausencia del singulete distintivo de protones olefínicos en configuración *Z* a 7.57 ppm, mientras que el característico de la configuración *E* se mantiene a 7.25 ppm; lo cual sugiere que en este caso se obtiene preferentemente la segunda conformación, probablemente debido a impedimentos estéricos.

Las señales aromáticas y olefínicas de la región comprendida entre 6.50 y 8.00 ppm presentan un ensanchamiento significativo, lo cual dificulta distinguir entre los distintos protones; sin embargo, otra diferencia significativa es la presencia de un singulete intenso en la región a desplazamientos de 5.29 ppm ( $\mu$ , inserto b), coherente con el protón ubicado entre los dos carbonilos del anillo aromático, donde experimentaría una mayor protección.

A valores de campo más alto podemos encontrar las señales de los protones alifáticos, donde los cambios son menos aparentes con respecto al

isómero *orto*-. Específicamente, a un desplazamiento de 2.66 ppm podemos apreciar un triplete con ensanchamiento de banda, previamente asignado a protones en el carbono  $\beta$  al grupo carbonilo ubicado en la cadena lateral. Mientras que a 2.42 ppm nuevamente se observa un segundo triplete con un valor de  $J = 10$  Hz, previamente asignado a los protones del carbono  $\beta$  del grupo carbonilo ubicado en las terminaciones de cadena. Esto, aunado a la presencia de la señal del aldehído indica que en este caso, las terminaciones del polímero son tanto de tipo cetona como aldehído. Por otro lado, en 1.65 y 1.25 ppm se aprecian las señales atribuidas al resto de los protones metilénicos, ahora con un mayor ensanchamiento que en el producto anterior.

Finalmente, a 0.86 ppm se encuentra la señal correspondiente a los protones metílicos en la terminación de la cadena lateral, también exhibiendo un ensanchamiento apreciable.

Por último, el espectro NMR de protón del isómero *para*- (pT11, Figura 3.4) muestra algunas particularidades de interés. En primera instancia, se observa una señal atribuida a protones aldehídicos en 10 ppm; sin embargo, el triplete en 2.42 ppm atribuido a protones metilénicos de las terminaciones tipo cetona no es observado; sugiriendo que en este caso, las terminaciones son únicamente de tipo aldehído.

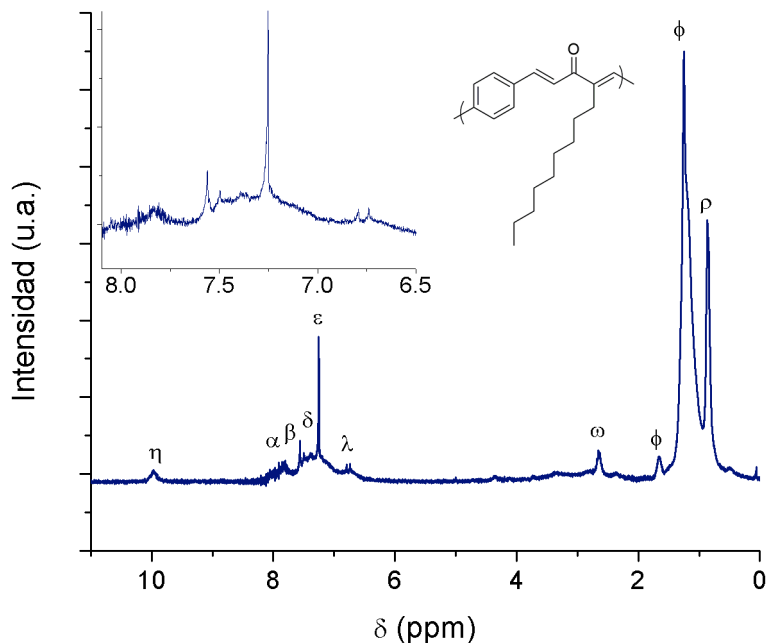


Figura 3.4 Espectro NMR <sup>1</sup>H del polímero pT12. Inserto: Magnificación en la región 7.0 a 8.0 ppm, donde se observan señales atribuidas a protones aromáticos y olefínicos.

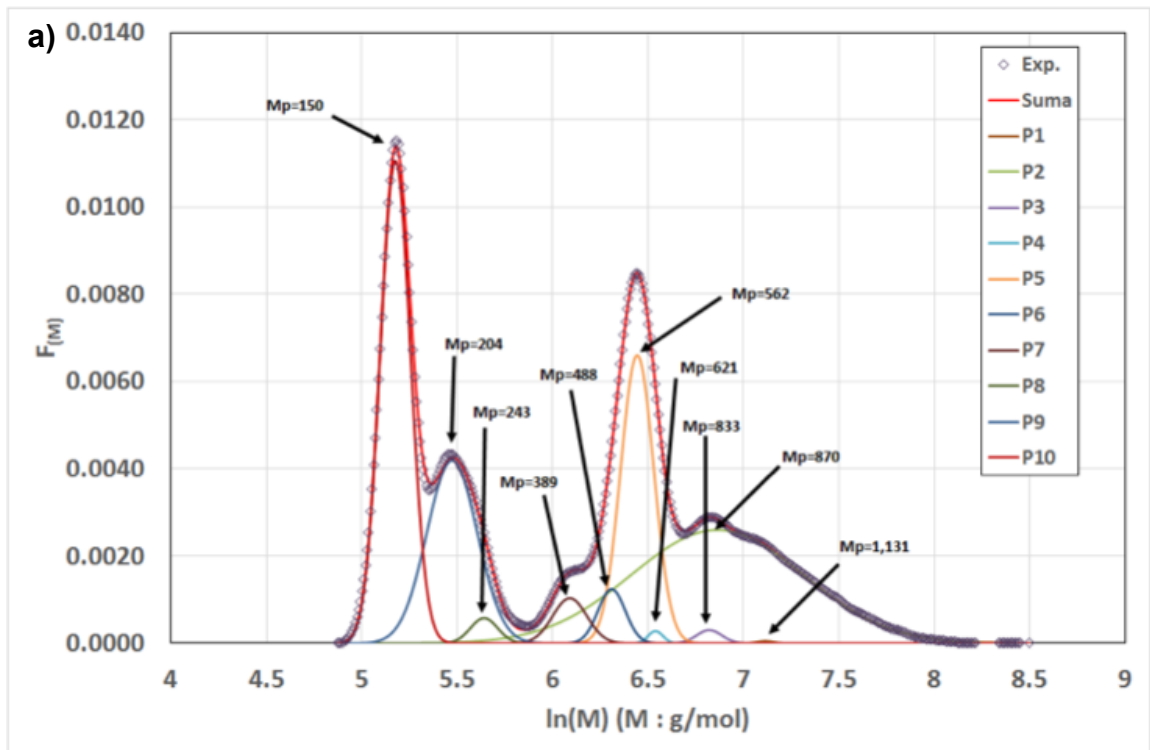
Más aún, en la región de los protones aromáticos y olefínicos es posible apreciar una serie de señales menos compleja que en anteriores casos, caracterizada por un singulete ubicado en 7.25 ppm cuya integración lo relaciona con los protones aromáticos, equivalentes entre sí, resultando en una única señal; asimismo, una segunda señal en 7.56 ppm (β) puede atribuirse a anillos aromáticos en la terminación de aldehídica de la cadena.

Por otra parte, la señal centrada en 7.80 ppm (α) puede atribuirse a los protones olefínicos en carbonos α al carbonilo en configuración *trans*-; mientras que los dobletes ubicados en 7.37 (δ) y 6.76 ppm (λ), con valores *J* = 20 y 12, respectivamente, corresponden a protones olefínicos en configuraciones *E* y *Z*, respectivamente.

Finalmente, en la región de los protones alifáticos, se pueden observar las señales previamente atribuidas de 2.66 ppm (ω, protones metilénicos del

carbono  $\beta$  al carbonilo al interior de la cadena polimérica), 1.64 y 1.25 ppm ( $\phi$ , protones metilénicos de la cadena lateral) y 0.86 ppm ( $\rho$ , protones metílicos en el extremo de la cadena lateral).

Una vez corroborada la estructura mediante FT-IR y NMR  $^1\text{H}$ , se analizó la distribución de pesos moleculares de los productos obtenidos mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). Los cromatogramas obtenidos se muestran en la Figura 3.5 a la Figura 3.7, y en ellos puede apreciarse una distribución multimodal cuya deconvolución mediante el software Origin 8.0 permitió asignar los pesos moleculares obtenidos a distintos grados de polimerización. Cabe aclarar, como se ha mencionado en estudios previos, el estudio de estructuras planas rígidas, como los materiales sintetizados, presentan dificultades para su análisis por GPC, por lo cual los resultados deben tratarse con cierta precaución.



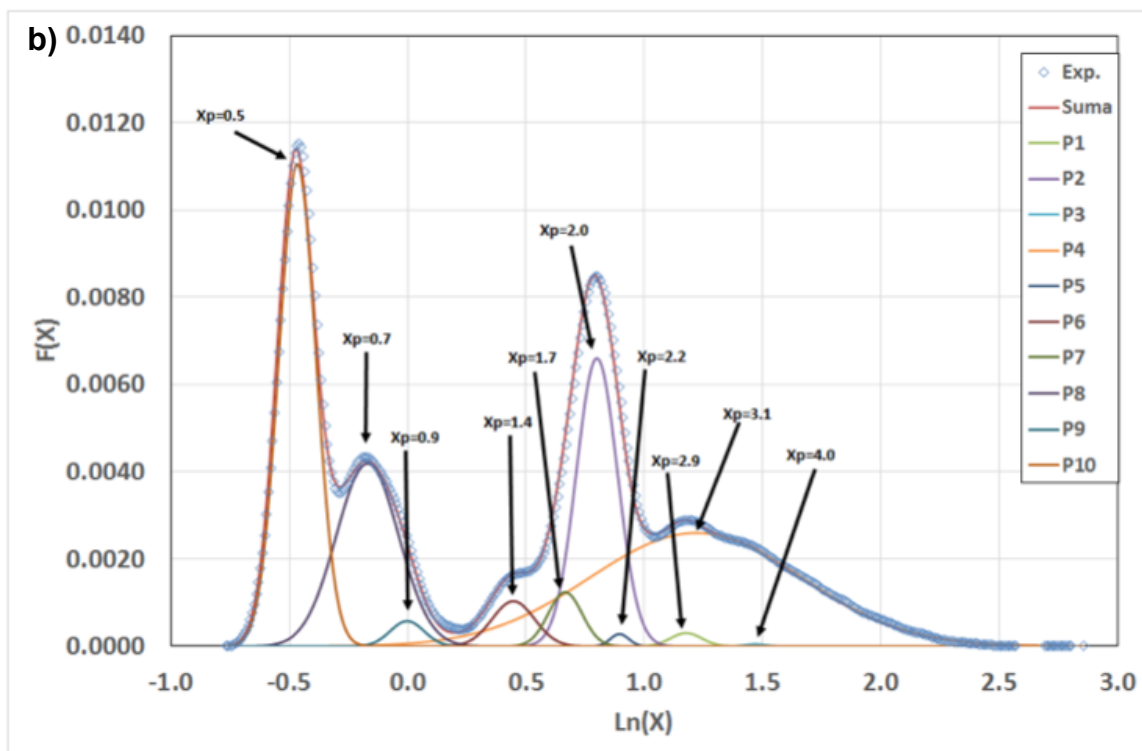


Figura 3.5 Cromatograma GPC del polímero oT12. a) Distribución de pesos moleculares y b) Grado de polimerización.

En primera instancia, la deconvolución del espectro obtenido del isómero *orto*- (oT12) muestra cuatro señales principales con máximos correspondientes a 150, 204, 562 y 870 g/mol, además de picos adicionales entre los dos pares de señales. El primer par de señales puede ser atribuido a los co-monómeros sin reaccionar: ftalaldehído y 2-dodecanona, de pesos moleculares 134.13 y 184.31 g/mol, respectivamente. Sin embargo, el segundo par de picos coincide con cadenas poliméricas de 2 y 3 unidades repetitivas, tomando un peso de unidad repetitiva de 284.45 g/mol.

El resumen de los picos obtenidos a partir de la deconvolución del cromatograma obtenido se muestra en la

Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Deconvolución de cromatograma de oT12 en picos constitutivos.

	<b>Mp</b>	<b>Mn</b>	<b>Mw</b>	<b>MWD</b>	<b>Xp</b>	<b>Xn</b>	<b>Xw</b>	<b>F(P)</b>
<b>P1</b>	1,131	1,132	1,135	1.002	4.0	4.0	4.0	0.001
<b>P2</b>	870	970	1,206	1.243	3.1	3.4	4.3	0.341
<b>P3</b>	833	835	839	1.005	2.9	3.0	3.0	0.006
<b>P4</b>	621	621	622	1.002	2.2	2.2	2.2	0.003
<b>P5</b>	562	564	569	1.008	2.0	2.0	2.0	0.168
<b>P6</b>	488	490	493	1.006	1.7	1.7	1.7	0.026
<b>P7</b>	389	390	394	1.009	1.4	1.4	1.4	0.027
<b>P8</b>	243	244	245	1.006	0.9	0.9	0.9	0.012
<b>P9</b>	204	206	210	1.019	0.7	0.7	0.7	0.162
<b>P10</b>	150	150	151	1.007	0.5	0.5	0.5	0.255
<b>Total</b>	152	531	910	1.714	-	1.9	3.2	1.000

En el material sintetizado a partir del isómero *meta*-, el cromatograma (Figura 3.6) muestra que la mayor parte del material alcanzó un mayor grado de polimerización, con la la curva centrada en un peso molecular de 2000 g/mol, correspondiente a 7 unidades repetitivas (peso de la unidad repetitiva: 282.45 g/mol) . En este material, el índice de polidispersidad obtenido fue de 2.63, congruente con una polimerización por etapas, como lo es la policondensación.



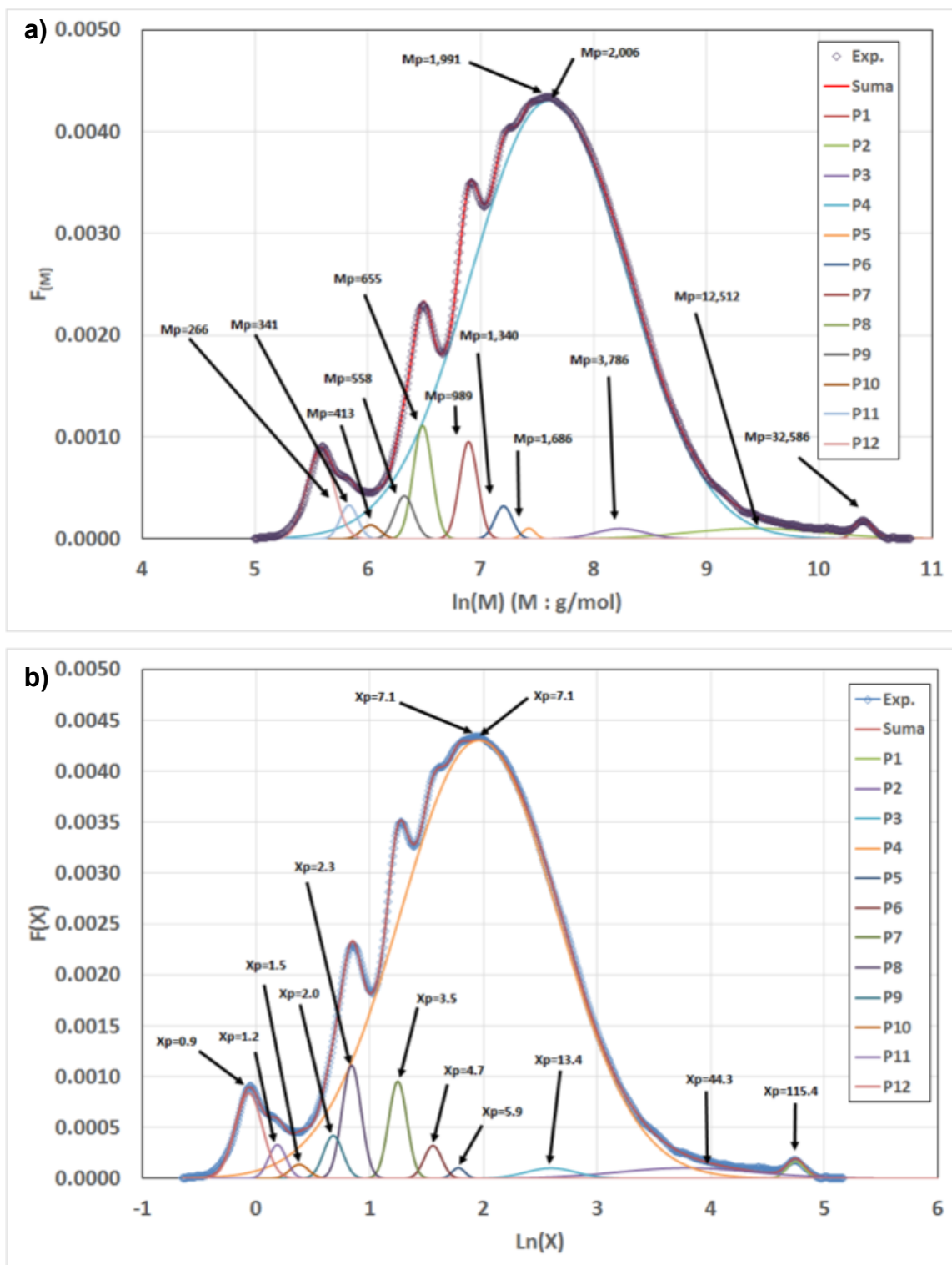


Figura 3.6. Cromatogramas GPC del polímero mT12. a) Distribución de pesos moleculares y b) Grado de polimerización.

La Tabla 3.2 resume los distintos picos deconvolucionados y sus respectivos grados de polimerización, junto con la polidispersidad de cada uno de los picos.

Tabla 3.2 Deconvolución de cromatograma de mT12 en picos constitutivos.

	<b>Mp</b>	<b>Mn</b>	<b>Mw</b>	<b>MWD</b>	<b>Xp</b>	<b>Xn</b>	<b>Xw</b>	<b>F(X)</b>
<b>P1</b>	32586	32685	32883	1.006	115.4	115.7	116.4	0.004
<b>P2</b>	12512	14957	21335	1.426	44.3	53.0	75.5	0.018
<b>P3</b>	3782	3876	4070	1.050	13.4	13.7	14.4	0.007
<b>P4</b>	2006	2542	4080	1.605	7.1	9.0	14.4	0.863
<b>P5</b>	1676	1679	1685	1.003	5.9	5.9	6.0	0.002
<b>P6</b>	1340	1344	1353	1.006	4.7	4.8	4.8	0.007
<b>P7</b>	984	988	994	1.006	3.5	4.8	4.8	0.022
<b>P8</b>	655	658	662	1.007	2.3	3.5	3.5	0.027
<b>P9</b>	558	560	564	1.007	2.0	2.3	2.3	0.010
<b>P10</b>	413	415	418	1.007	1.5	2.0	2.0	0.003
<b>P11</b>	341	342	345	1.006	1.2	1.5	1.5	0.008
<b>P12</b>	266	267	271	1.014	0.9	0.9	1.0	0.029
<b>Total</b>	1991	2682	7055	2.631	7.1	9.5	25.0	1.000

Finalmente, en el caso del producto del isómero *para*- (pT12), el cromatograma sigue la misma tendencia observada para mT12 (Figura 3.7), con el peso molecular promedio de las cadenas siendo mayor que en los casos anteriores. Al realizar la deconvolución del cromatograma, se aprecia como la mayor parte de las cadenas obtenidas (alrededor del 69.4%) presentan un peso molecular de 4263 g/mol, aproximadamente 15 unidades repetitivas; asimismo, se aprecian contribuciones de 13220 g/mol y 1418 g/mol, representando el 12.1 y 8.6% de las cadenas, respectivamente (46.8 y 5.0 unidades repetitivas).

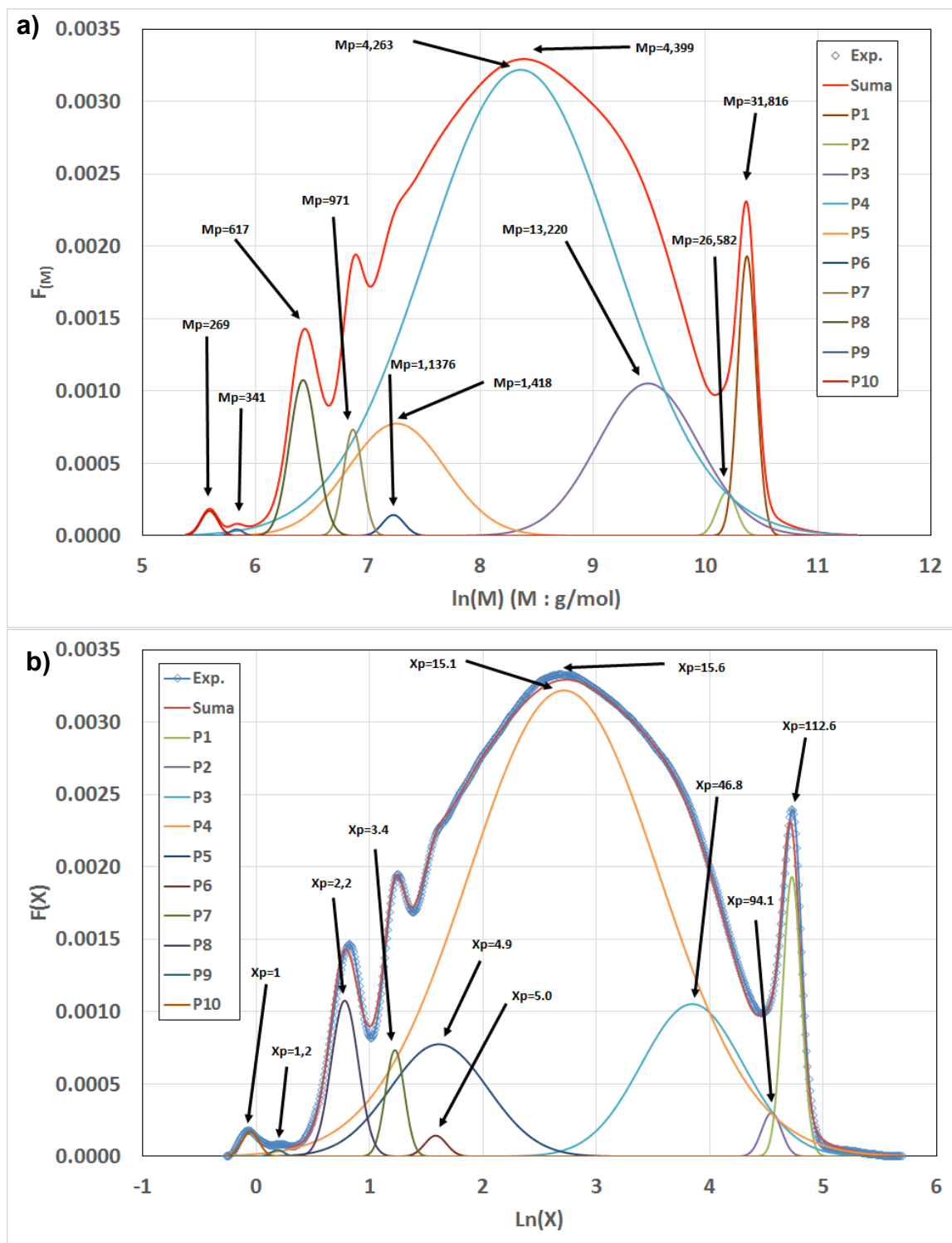


Figura 3.7 Cromatogramas de polímero pT12. a) Peso molecular en peso, b) Grado de polimerización.

Un resumen de la deconvolución del cromatograma para la presente muestra se presenta en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Deconvolución del cromatograma de pT12 en picos constitutivos.

	<b>Mp</b>	<b>Mn</b>	<b>Mw</b>	<b>MWD</b>	<b>Xp</b>	<b>Xn</b>	<b>Xw</b>	<b>F(x)</b>
<b>P1</b>	31,816	31,920	32,128	1.007	112.6	113.0	113.7	0.040
<b>P2</b>	26,589	26,689	26,891	1.008	94.1	94.5	95.2	0.007
<b>P3</b>	13,220	14,619	17,872	1.223	46.8	51.8	63.3	0.121
<b>P4</b>	4,263	6,037	11,891	1.970	15.1	21.4	42.1	0.690
<b>P5</b>	1,418	1,556	1873	1.204	5.0	5.5	6.6	0.086
<b>P6</b>	1,376	1,382	1395	1.009	4.9	4.9	4.9	0.004
<b>P7</b>	961	964	971	1.007	3.4	3.4	3.4	0.016
<b>P8</b>	617	622	631	1.014	2.2	2.2	2.2	0.033
<b>P9</b>	341	342	343	1.003	1.2	1.2	1.2	0.001
<b>P10</b>	269	270	271	1.006	1.0	1.0	1.0	0.003

### 3.1.2. Caracterización optoelectrónica

A continuación se realizó un análisis de las propiedades optoelectrónicas de los productos obtenidos. En la Figura 3.8 se presenta el espectro UV-Vis de las muestras obtenidas. En el caso de las muestras mT04 y pT04, el análisis se llevó a cabo en polvo debido a la insolubilidad de las muestras. En ellas puede verse una señal ancha centrada en 305 y 327 nm, respectivamente. Este ensanchamiento puede tener su origen en un crecimiento mayor de las cadenas para pT04 debido a su estructura, resultando en una cadena principal más larga y con mayor conjugación.

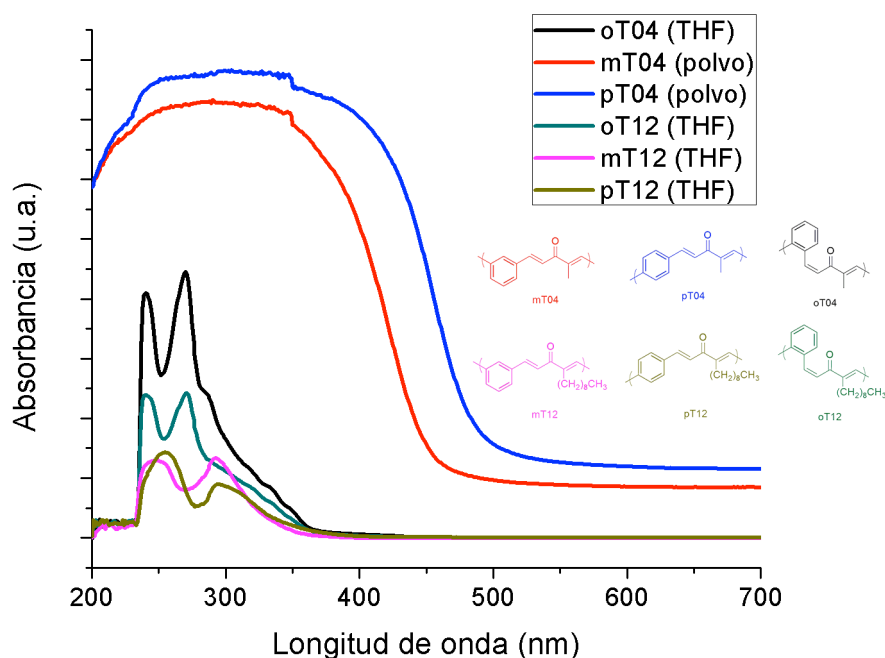


Figura 3.8. Espectros UV-Vis de productos de polimerización de Claisen-Schmidt de butanona y 2-dodecanona con isómeros *orto*-, *meta*-, y *para*- del dialdehído.

Por su parte, la serie obtenida de 2-dodecanona y la muestra oT04 se analizaron en disolución a una concentración de 0.01 mg/mL en THF anhidro. En primera instancia, puede observarse una absorción más marcada para el caso de oT04, con máximo en 270 nm y un segundo pico a 240 nm; sin embargo, es importante resaltar que debido al menor peso molecular de la unidad repetitiva de oT04, una mayor proporción de la muestra corresponde a la porción conjugada de la cadena, resultando en una mayor absorción comparado con las demás muestras.

Por otro lado, el espectro de oT12 exhibe dos señales centradas en 270 y 240 nm, al igual que oT04, pero con una menor intensidad; sugiriendo que la posición de los grupos aldehído limita el crecimiento independientemente de la longitud de la cadena lateral. En cambio, mT12 muestra un desplazamiento de

los máximos de absorción a longitudes de onda más larga (248 y 293 nm); mientras que pT12 muestra un mayor corrimiento a 254 y 294 nm, congruente con una mayor conjugación en la cadena principal debido a una mayor polimerización, producto de un menor impedimento estérico conforme los grupos aldehído se ubican más alejados el uno del otro.

A partir de estos espectros se determinó el band gap ( $E_g$ ) de las muestras graficando el cuadrado de la absorbancia contra la energía en eV y extrapolando la región lineal de las curvas resultantes hasta su intersección con el eje X. A partir de esto se obtuvieron valores de 2.62 y 2.84 eV para pT04 e mT04, respectivamente; lo cual coincidiría con una reducción en el band gap conforme la longitud de cadena aumenta, como se esperaría para el caso de pT04 respecto a mT04, como se muestra en la

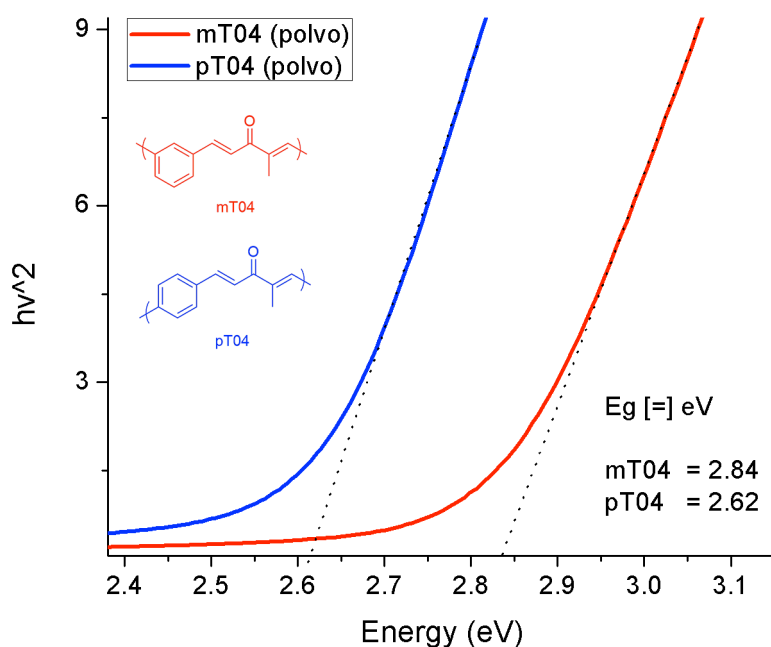


Figura 3.9.

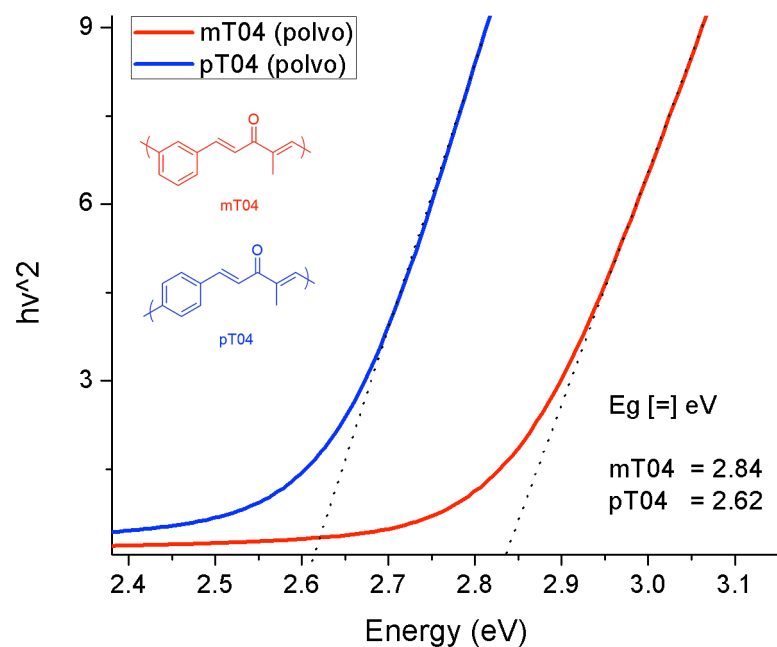


Figura 3.9. Determinación de Band gap óptico de muestras mT04 y pT04 en polvo.

Un análisis más detallado se puede hacer tomando como base las muestras disueltas en THF mostradas en la Figura 3.10. En este caso, puede observarse que no hay un cambio significativo entre oT04 y oT12, cuyos valores de  $E_g$  son 4.40 y 4.39 eV, respectivamente; lo cual coincidiría con grados de conjugación similares para estructuras semejantes.

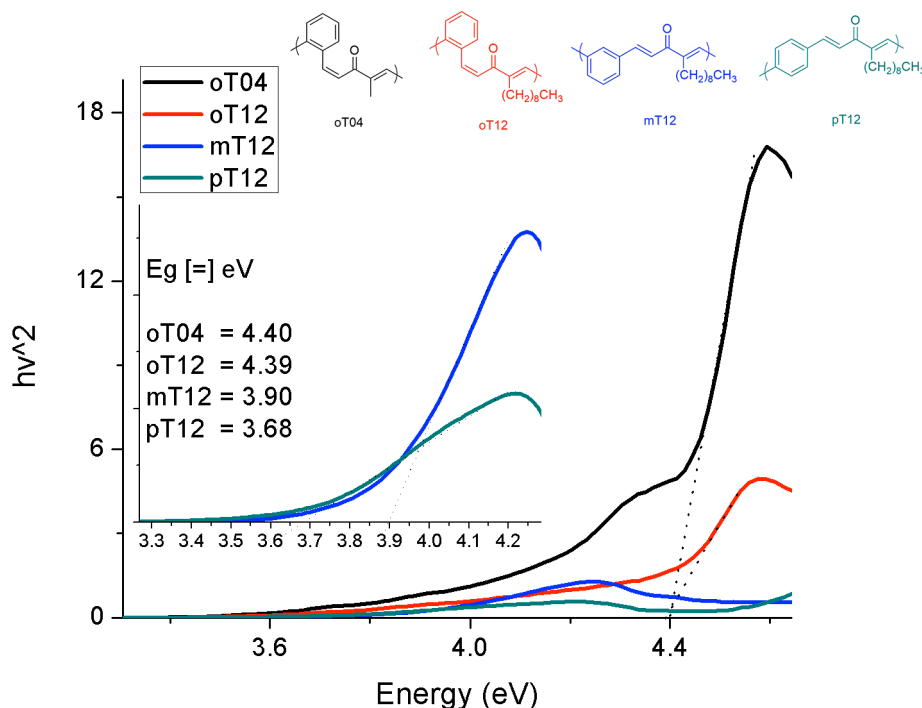


Figura 3.10. Determinación de Band gap óptico de la serie de 2-dodecanona y oT04 disueltas en THF a 0.01 mg / mL. Inserto: Magnificación de espectros mT12 y pT12.

Comparando los  $E_g$  de la serie de 2-dodecanona, puede apreciarse cómo estos se reducen conforme se pasa de isómeros orto- a meta- y para-; según lo que se esperaría en función de la mayor conjugación alcanzada para los isómeros con menos impedimento estérico. Estos band gaps pueden apreciarse en el inserto de la gráfica, siendo de 3.90 y 3.68 eV, respectivamente.

Por otro, el comportamiento de emisión de las muestras se estudió mediante espectroscopia de fotoluminiscencia de los polvos obtenidos para la serie de 2-butanona y de soluciones al 0.01 mg/mL de polímero en THF para la serie de 2-dodecanona. Los espectros obtenidos se presentan en la Figura 3.11 y la Figura 3.12, donde pueden verse los máximos de emisión y excitación de los distintos materiales. En ambos casos, es posible apreciar una relación entre la intensidad de los picos y la distancia entre los grupos carbonilo del



dialdehído; reforzando observaciones previas acerca de una mayor conjugación conforme se sustituye el isómero *orto*-, por *meta*- y *para*-. De especial interés es el comportamiento de excitación máxima entre los distintos productos, ya que tanto la muestra mT04 como la mT12 rompen la tendencia esperada hacia longitudes de onda más largas al disminuirse significativamente la misma tanto para emisión como para excitación.

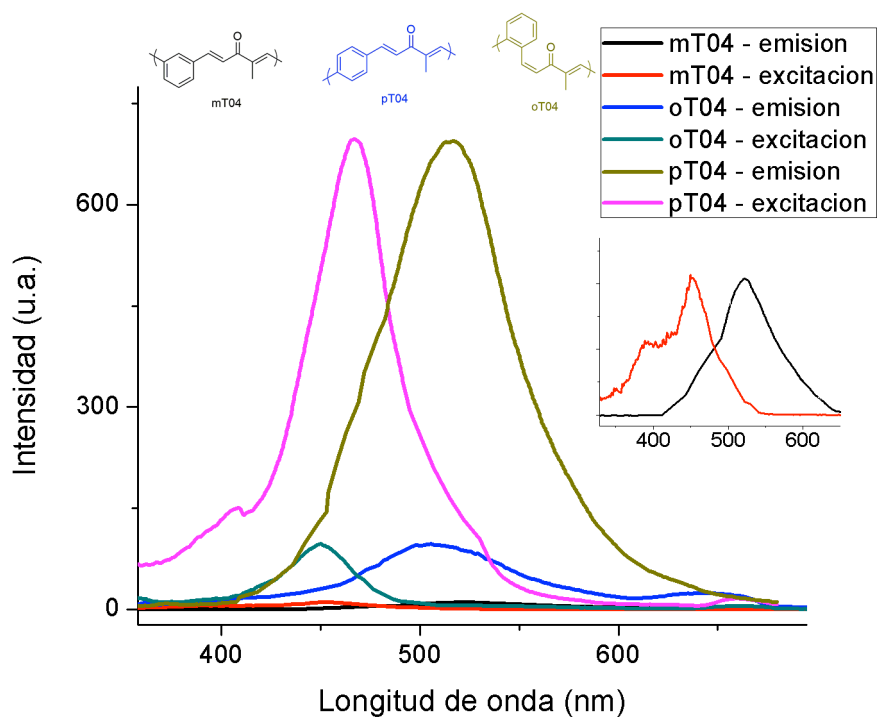


Figura 3.11. Espectros de fotoluminiscencia en polvo de butanona con distintos isómeros de dialdehído. Inserto: Magnificación de espectros correspondientes a mT04.

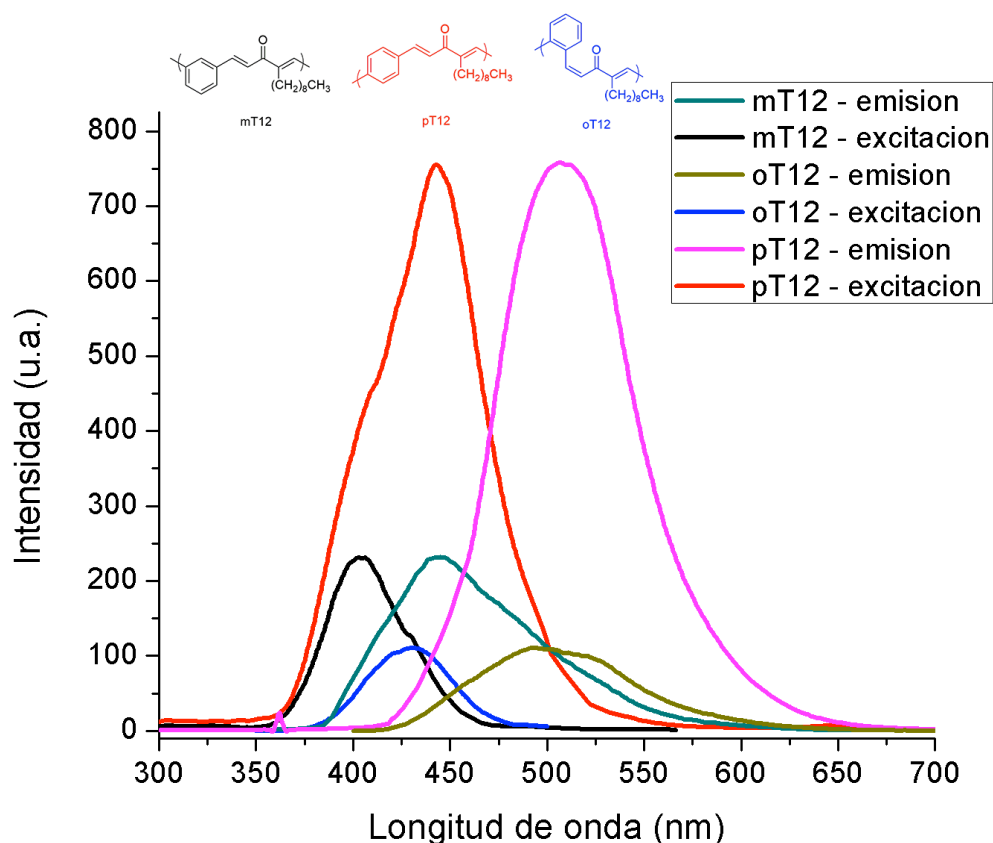


Figura 3.12. Espectros de fotoluminiscencia en solución (0.01 mg / mL THF) de serie de 2-dodecanona con distintos isómeros de dialdehído.

Sin embargo, al considerar los desplazamientos de Stokes entre los picos de emisión y excitación máxima en todas las muestras (Tabla 3.4) puede observarse que entre oT12 y pT12 no ocurre un cambio significativo; caso distinto al de mT12, cuyo desplazamiento es considerablemente menor que en los otros casos. En todos los casos, los valores de desplazamiento son altos, sugiriendo la existencia de procesos de relajación dentro de la cadena por medio de transferencia de carga intramolecular; sin embargo, es posible que dada la estructura del isómero *meta*-, estas transferencias no se vean tan favorecidas como en los demás isómeros, reduciendo la probabilidad de que la molécula excitada se relaje mediante procesos vibracionales o rotacionales que afecten de manera tan marcada la emisión de los polímeros.

Tabla 3.4. Desplazamientos de Stokes de la serie de 2-dodecanona con distintos isómeros de dialdehído.

Muestra	$\lambda_{\text{ex}}$ (nm)	$\lambda_{\text{em}}$ (nm)	$E_{\text{ex}}$ (cm <sup>-1</sup> )	$E_{\text{em}}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta E$ (cm <sup>-1</sup> )
<b>oT12</b>	431	493	202839	232018	29178
<b>mT12</b>	404	444	225225	247524	22299
<b>pT12</b>	443	509	196463	225733	29269

### 3.2. Efecto de la longitud de cadena lateral sobre el polímero resultante de la condensación de Claisen-Schmidt

A continuación se estudió el efecto de la longitud de la cadena lateral sobre las propiedades del material resultante. Para tal fin, se llevó a cabo la polimerización de Claisen-Schmidt del tereftalaldehído (isómero *para*-) con distintas 2-cetonas de creciente peso molecular, como se indica en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5. 2-cetonas alifáticas utilizadas para estudio de efecto de la longitud de cadena lateral.

2-Cetona	Nomenclatura	Apariencia	Solubilidad (THF)
<b>Propanona (acetona)</b>	pT03	Polvo amarillo	Insoluble
<b>2-butanona</b>	pT04	Polvo amarillo	Insoluble
<b>2-hexanona</b>	pT06	Polvo amarillo	Insoluble
<b>2-octanona</b>	pT08	Resina amarilla	Ligeramente soluble
<b>2-undecanona</b>	pT11	Resina ocre	Soluble
<b>2-dodecanona</b>	pT12	Resina ocre	Soluble

Como se indica en la tabla, el aspecto de los productos varió conforme aumentó el peso molecular de la 2-cetona utilizada, pasando de un polvo amarillo insoluble a una resina ocre soluble en los principales solvente orgánicos (THF, cloroformo, tolueno, éter, etanol).

Se realizó una prueba de solubilidad de los productos obtenidos en THF dejándose una muestra previamente pesada inmersa en 100 mL de solvente

por 12 h y filtrándose después del tiempo fijado, determinándose la solubilidad mediante gravimetría. Los resultados se presentan en la Figura 3.13.

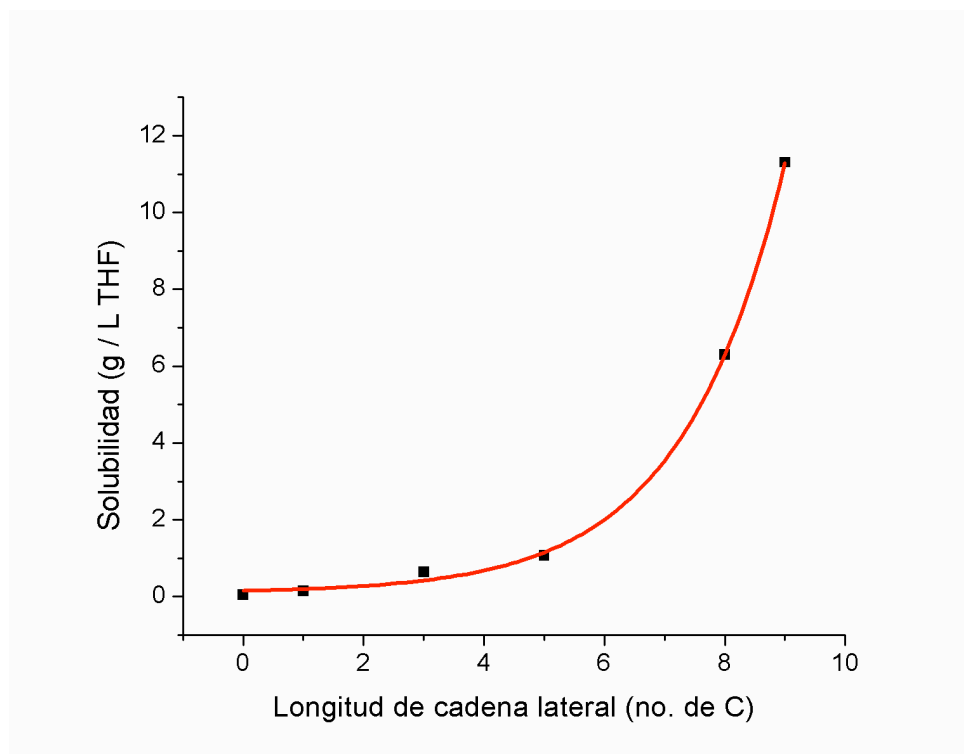


Figura 3.13 Solubilidad en THF de polímeros obtenidos de condensación de Claisen-Schmidt con distintas 2-cetonas.

De manera similar a los productos con distintos isómeros, los productos obtenidos se caracterizaron estructuralmente mediante FT-IR y, en las muestras de mayor solubilidad, mediante NMR  $^1\text{H}$ .

### 3.2.1 Caracterización estructural

En la Figura 3.14 se presentan los espectros FT-IR de los productos obtenidos, como puede apreciarse, las principales diferencias entre los distintos productos se aprecian entre 2800 y 3050  $\text{cm}^{-1}$ , donde se localizan las señales de estiramientos C-H.

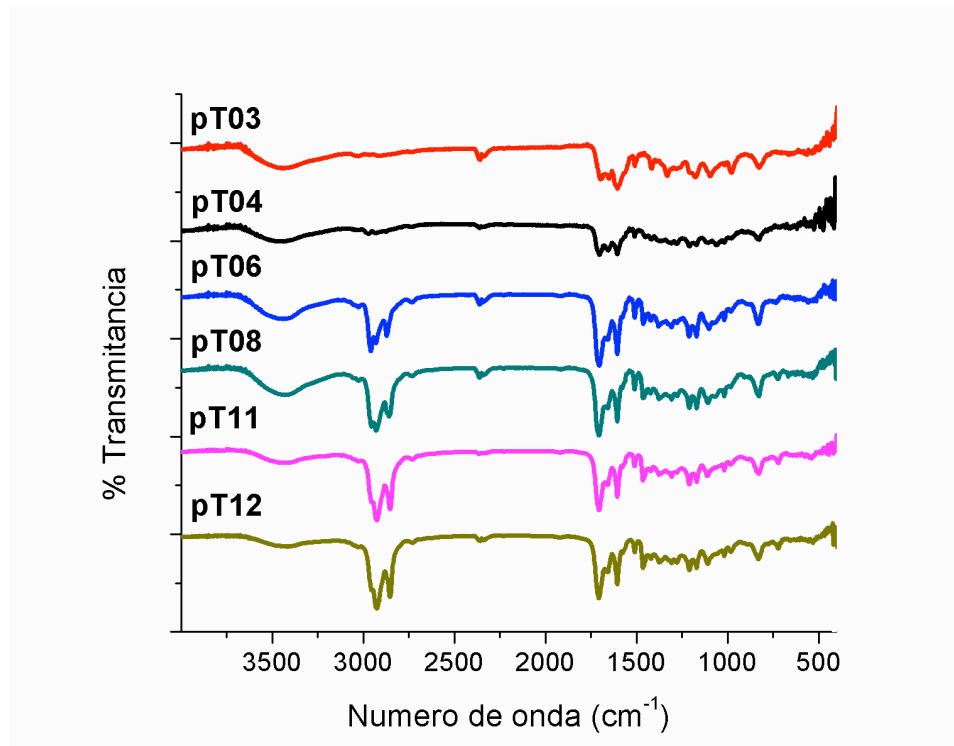


Figura 3.14. Espectros FT-IR de los productos de Claisen-Schmidt con distintas 2-cetonas.

En el caso de la muestra preparada con propanona, pT03, se observan débiles señales en esta región, principalmente flexión del enlace C-H olefínico en 3025  $\text{cm}^{-1}$  y grupos metilos de las terminaciones cetona de la cadena en 2962  $\text{cm}^{-1}$ , lo cual es congruente con la ausencia de una cadena lateral. Por su parte, para pT04, como se describió previamente, se pueden apreciar dos señales débiles en 2970 y 2870  $\text{cm}^{-1}$  atribuibles a estiramientos simétricos y asimétricos de C-H, respectivamente; las cuales tendrían su origen en el grupo metilo ubicado lateral a la cadena conjugada principal. Conforme se aumentó la

longitud de la cadena lateral con distintas 2-cetonas alifáticas estas señales se pudieron apreciar de manera más clara; sin embargo, resalta la aparición de dos nuevas señales en 2930 y 2856  $\text{cm}^{-1}$ , cuya intensidad aumentó con la longitud cetona utilizada. Estas señales y su comportamiento entre distintas muestras las relaciona con los estiramientos simétricos y asimétricos del enlace C-H de los grupos metileno presentes en mayores proporciones conforme se sustituyó la cetona.

Otro cambio significativo apreciable en los espectros es la aparición de una señal en 720  $\text{cm}^{-1}$  a partir de pT08, originada por el balanceo de grupos metileno en conjunto a partir de tres unidades en secuencia.

El aumento de la longitud de la cadena lateral no evidencia ningún otro cambio en el espectro de FT-IR, como puede constatare para las señales restantes, indicadas en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6. Principales señales de IR identificadas en productos de condensación aldólica con 2-cetonas.

pT03	pT04	pT06	pT08	pT11	pT12	Asignación
3430	3446	3438	3434	3432	3436	O-H (hidroxilo), estiramiento
3027	3021	3027	3025	3025	3027	C-H (olefinico), estiramiento
2962	2971	2958	2954	2954	2954	C-H (metilo), asimétrico
-	-	2929	2927	2925	2925	C-H (metileno), asimétrico
-	2875	2871	2871	2869	2869	C-H (metilo), simétrico
-	-	-	2856	2853	2853	C-H (metileno) simétrico
1697	1700	1704	1704	1704	1706	C=O (carbonilo), estiramiento
1654	1658	1664	1658	1658	1658	C=C (conjugado), estiramiento
1604	1605	1604	1604	1604	1606	C=C (aromático), est. anillo
827	829	831	827	829	831(	C-H (aromático <i>para</i> -)
-	-	-	725	721	723	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> balanceo

La muestra pT11 se analizó mediante NMR  $^1\text{H}$  (Figura 3.15). Debido a su pobre solubilidad, no fue posible caracterizar las muestras pT03 a pT08.

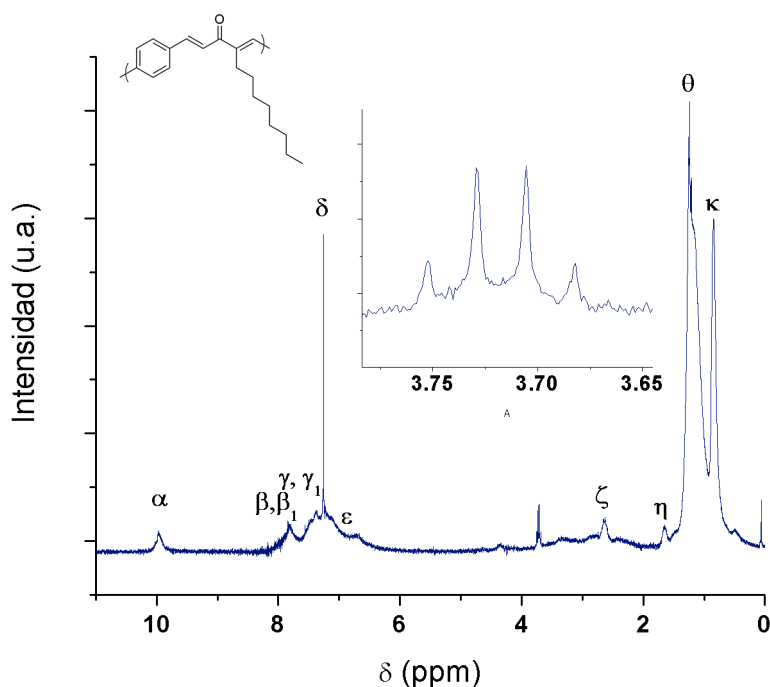


Figura 3.15. Espectro NMR  $^1\text{H}$  de pT11. Inserto: Magnificación de señal ubicada en 3.73 ppm, atribuida a protones olefínicos.

Comparando este espectro con el de pT12 (Figura 3.4) se puede apreciar una similitud significativa, mas es posible encontrar algunas diferencias que resaltan, principalmente una señal pronunciada en 3.73 ppm formada por un cuatriplete con una constante de acoplamiento  $J = 9.6 \text{ Hz}$ , congruente con protones olefínicos; sin embargo, no ha sido posible asignar esta señal a alguna estructura esperada; por lo cual se atribuye a alguna impureza presente en la muestra.

Otras diferencias observadas son la desaparición de las señales localizadas en 6.85 (s) y 7.25 ppm (d), previamente atribuidas a protones olefínicos no acoplados en conformación *Z* y protones acoplados en configuración *trans*-.

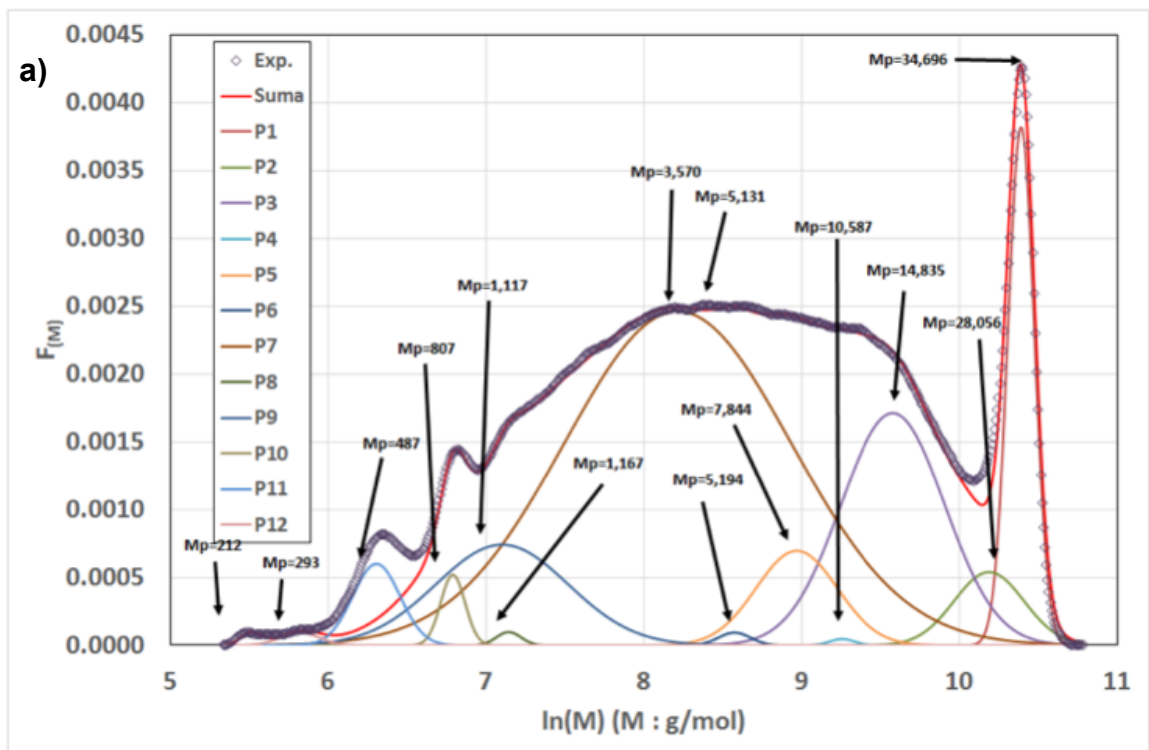
Tomando la información anterior a consideración y considerando la falta de estereoselectividad de la reacción de Claisen-Schmidt, es posible que lo que se observa sea la presencia de protones alifáticos en carbonos  $\alpha$  y  $\beta$  al carbonilo que no fueron deshidratados durante la reacción.

Finalmente, se obtuvo la distribución de pesos moleculares de las cadenas de pT11 mediante GPC, mostrándose el cromatograma obtenido en la Figura 3.16.

Como se aprecia en la deconvolución del cromatograma, la mayor parte de las cadenas (52.9 %) se ubican en un peso molecular de 3,570 g /mol, correspondiente a aproximadamente 12.6 unidades repetitivas (peso molecular de la unidad repetitiva = 268.4 g /mol); con proporciones menores de 14,835 g /mol (16.9 %) y 1,117 g /mol (9.3 %), correspondientes a 52.5 y 4.0 unidades repetitivas.

Asimismo, la polidispersidad también fue cercana a 2, lo cual indica que el mecanismo no se ve afectado por la longitud de cadena.

Adicionalmente, en la Tabla 3.7 se resume la información de la deconvolución del cromatograma en los picos que lo conforman.





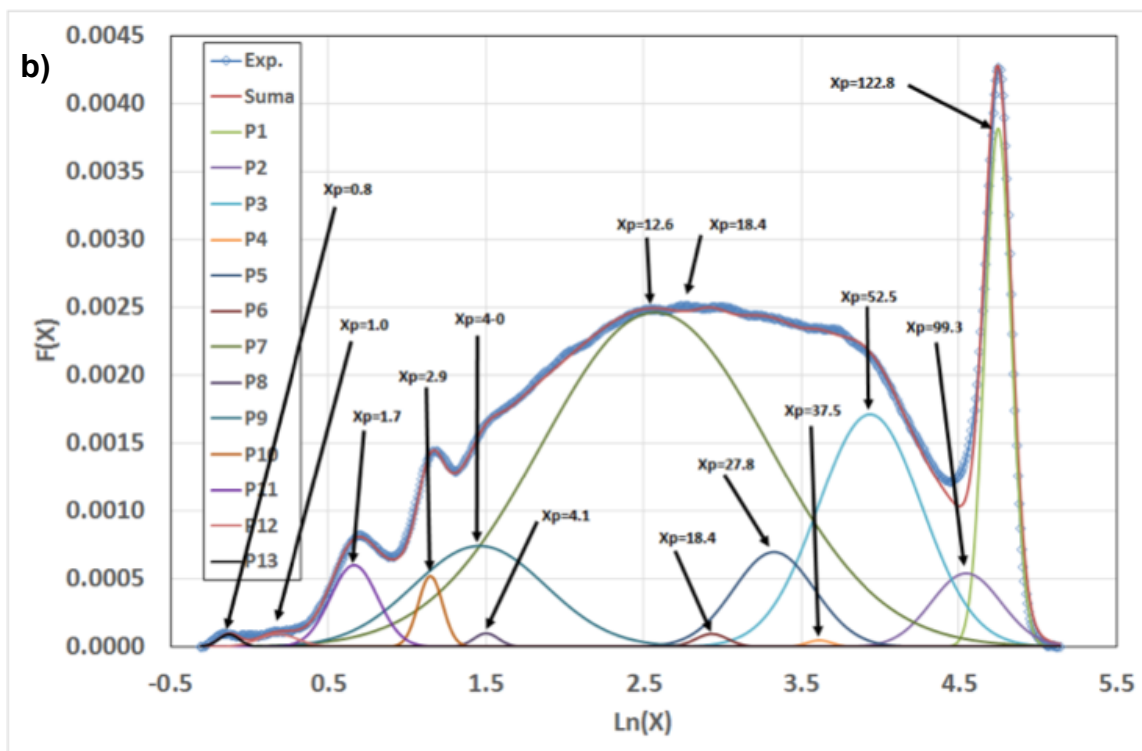


Figura 3.16. Cromatogramas GPC de pT11. a) Peso molecular en peso, b) Grado de polimerización.

Tabla 3.7. Deconvolución del cromatograma de pT11 en sus picos constitutivos.

	<b>Mp</b>	<b>Mn</b>	<b>Mw</b>	<b>MWD</b>	<b>Xp</b>	<b>Xn</b>	<b>Xw</b>	<b>F(p)</b>
<b>P1</b>	34,696	34,829	35,096	1.01	122.8	123.3	124.3	0.096
<b>P2</b>	28,056	28,723	30,223	1.05	99.3	101.7	107.0	0.036
<b>P3</b>	14,835	15,732	17,692	1.12	52.5	55.7	62.6	0.169
<b>P4</b>	10,587	10,623	10,696	1.01	37.5	37.6	37.9	0.001
<b>P5</b>	7,844	8,132	8,741	1.07	27.8	28.8	30.9	0.054
<b>P6</b>	5,194	5,223	5,282	1.01	18.4	18.5	18.7	0.003
<b>P7</b>	3,570	4,719	8,160	1.73	12.6	16.7	28.9	0.529
<b>P8</b>	1,167	1,171	1,179	1.01	4.1	4.1	4.2	0.002
<b>P9</b>	1,117	1,229	1,488	1.21	4.0	4.4	5.3	0.093
<b>P10</b>	807	809	815	1.01	2.9	2.9	2.9	0.012
<b>P11</b>	487	493	505	1.02	1.7	1.7	1.8	0.027
<b>P12</b>	293	296	301	1.02	1.0	1.0	1.1	0.004
<b>P13</b>	212	213	214	1.00	0.8	0.8	0.8	0.002

<b>Total</b>	5,132	10,109	21,736	2.15	18.2	35.8	77.0	1.000
--------------	-------	--------	--------	------	------	------	------	-------

### 3.2.1. Caracterización optoelectrónica

Los productos obtenidos fueron caracterizados para determinar sus propiedades optoelectrónicas. En la Figura 3.17 se presentan los espectros de absorción para las muestras en polvo. Como puede apreciarse, todas las muestras comienzan a absorber de manera significativa por debajo de 500 nm.

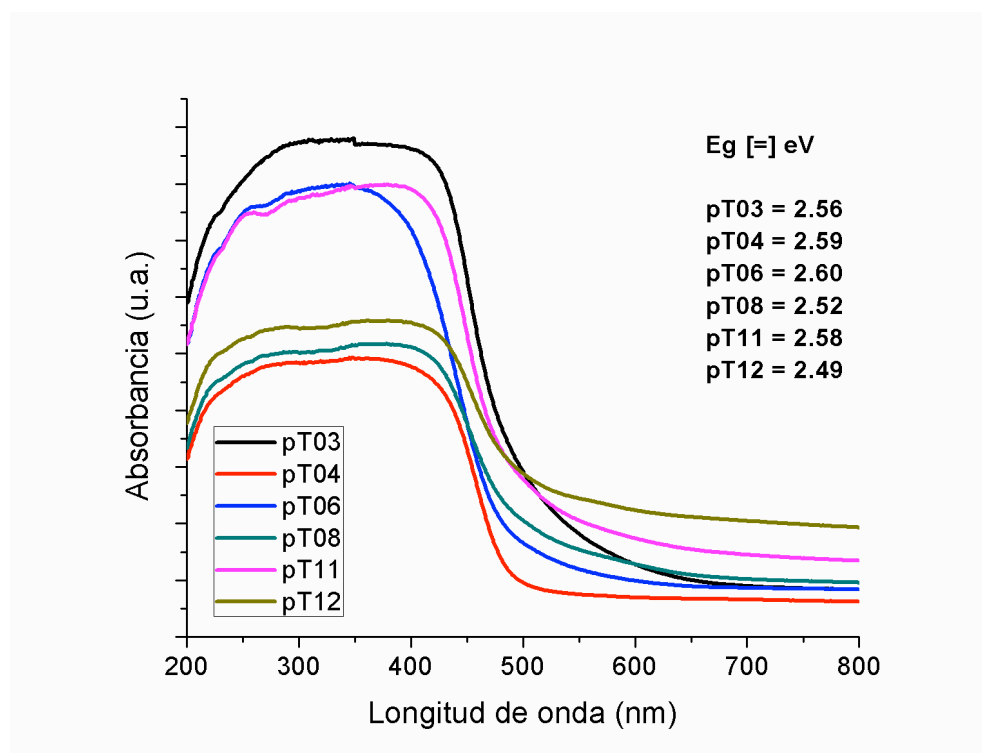


Figura 3.17. Espectros UV-Vis de productos en polvo de polimerización de Claisen-Schmidt con distintas 2-cetonas.

A partir de los espectros obtenidos se determinaron los band gap para las muestras en polvo (Figura 3.18a y b), encontrándose en todos los casos valores entre 2.5 y 2.6 eV.

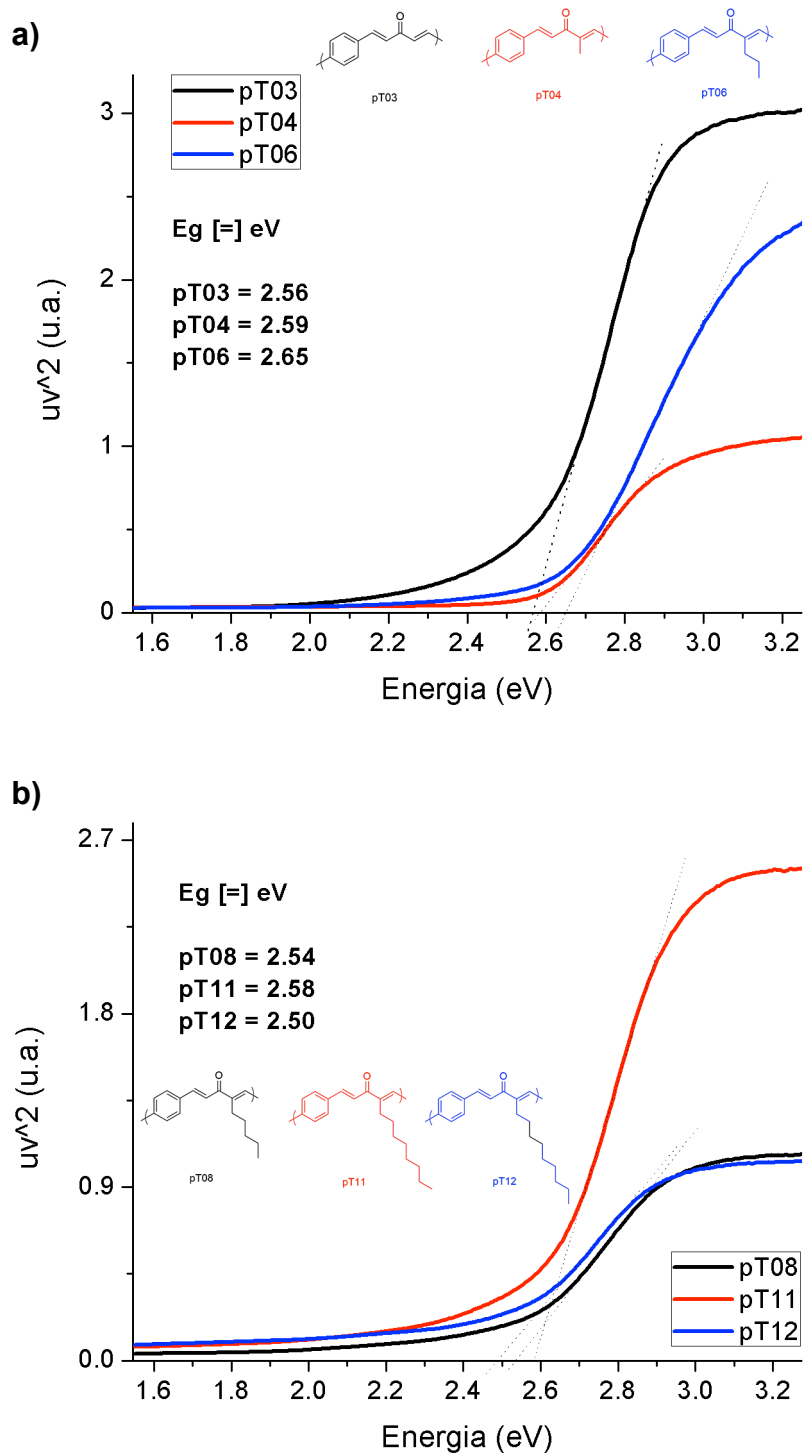


Figura 3.18. Determinación de Band Gap óptico de productos de condensación de Claisen-Schmidt con distintas 2-cetonas. a) pT03, pT04, pT06 y b) pT08, pT11, pT12.

Para poder realizar un comparativo más preciso, se obtuvo el espectro de absorción de la muestra pT11 en solución, a una concentración de 0.01 mg / mL en THF, el cual se presenta en la Figura 3.19, junto con el espectro de pT12 para fines comparativos.

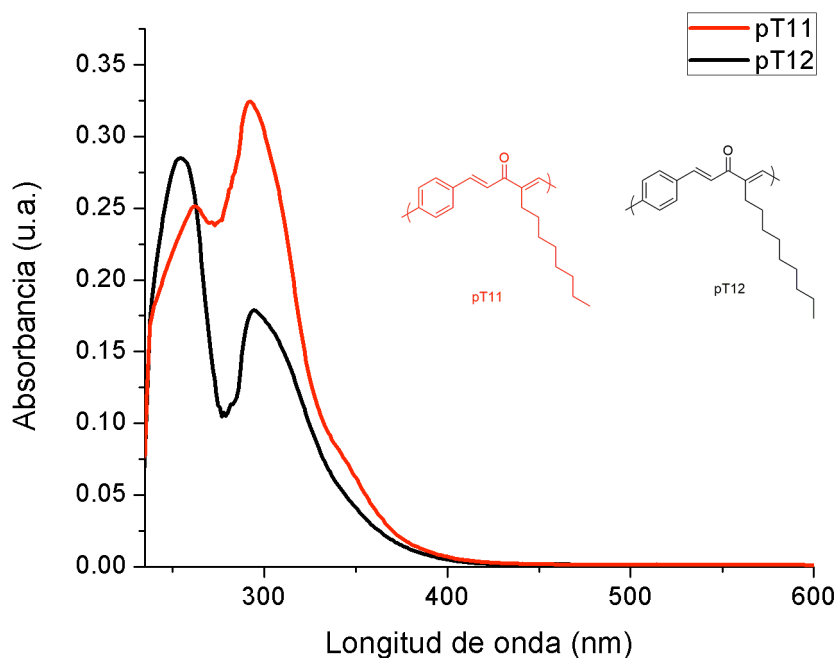


Figura 3.19. Espectros UV-Vis de pT11 y pT12 en THF a 0.01 mg / mL.

Como se puede apreciar, en ambos casos las muestras comienzan a absorber por debajo de los 400 nm, y en ambos casos, se puede observar que el espectro consta de dos picos cuyos máximos se localizan en 292 y 262 nm para pT11 y 295 y 255 nm para pT12. El desplazamiento del máximo de absorción a longitudes de onda mayores con respecto a pT12 indica que, bajo las condiciones de reacción, la longitud de cadena lateral hasta este punto sigue teniendo un efecto en el grado de conjugación alcanzado.

El mismo comportamiento se puede observar en los band gap de las muestras, donde puede apreciarse un incremento en el band gap de pT11 (3.78 eV) con respecto a pT12 (3.68 eV), según lo observado en la Figura 3.20.

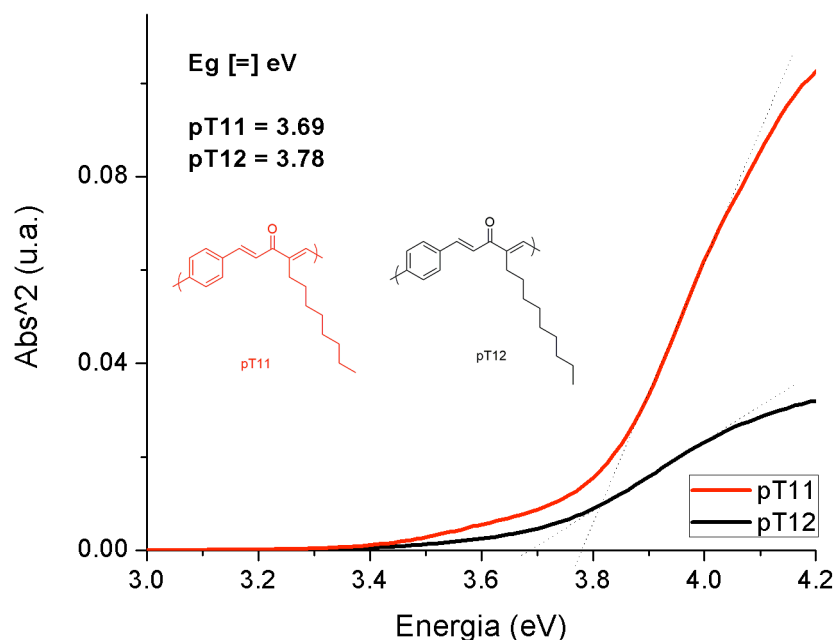


Figura 3.20. Determinación de Band Gap óptico de soluciones de pT11 y pT12 en THF a 0.01 mg/mL.

Por otro lado, se determinaron las propiedades de emisión y excitación de las muestras en polvo, cuyos espectros se presentan en la Figura 3.21.

Es posible observar en el espectro una ausencia de orden en cuanto a la intensidad; sin embargo, esto podría explicarse al menos parcialmente con base en las características físicas de los productos obtenidos, ya que no fue posible obtener una molienda adecuada de los productos resinosos para cubrir satisfactoriamente el portamuestras. Aun así, es de interés observar el comportamiento del máximo de emisión conforme se aumenta la longitud de onda. En primera instancia, hay un desplazamiento inicial a longitudes de onda más cortas entre pT03 y pT04 (530 a 516 nm, respectivamente); sin embargo, después de este punto, la tendencia es a longitudes de onda más largas conforme se aumenta la longitud de la cadena lateral, como se aprecia en la Figura 3.22.

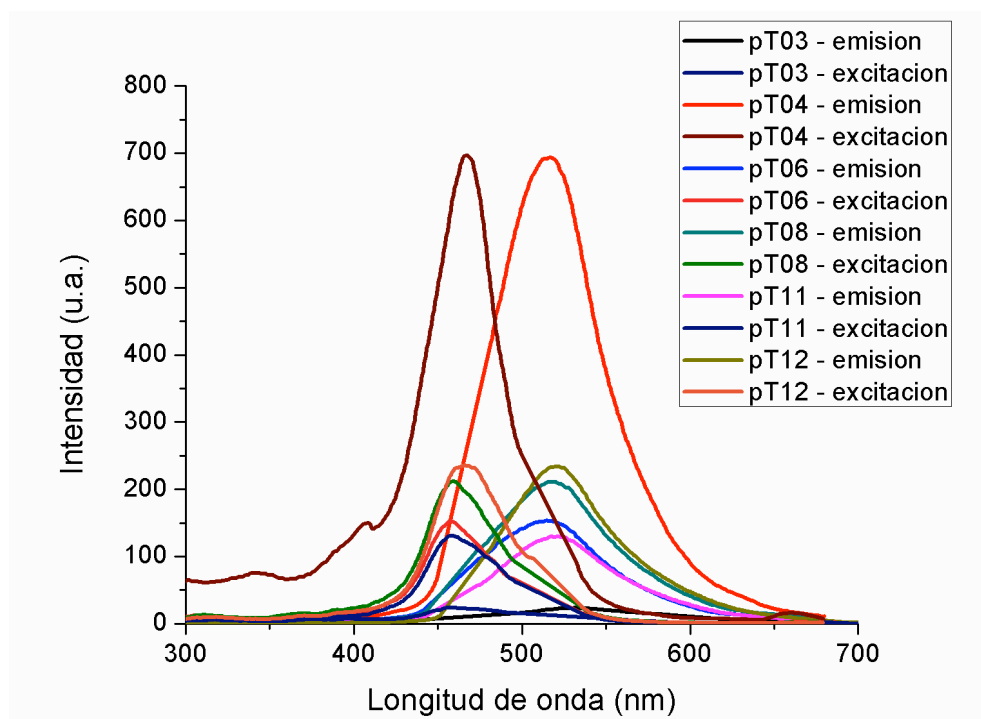


Figura 3.21. Espectros de fotoluminiscencia de productos de Claisen-Schmidt con distintas 2-cetonas obtenidos en polvo

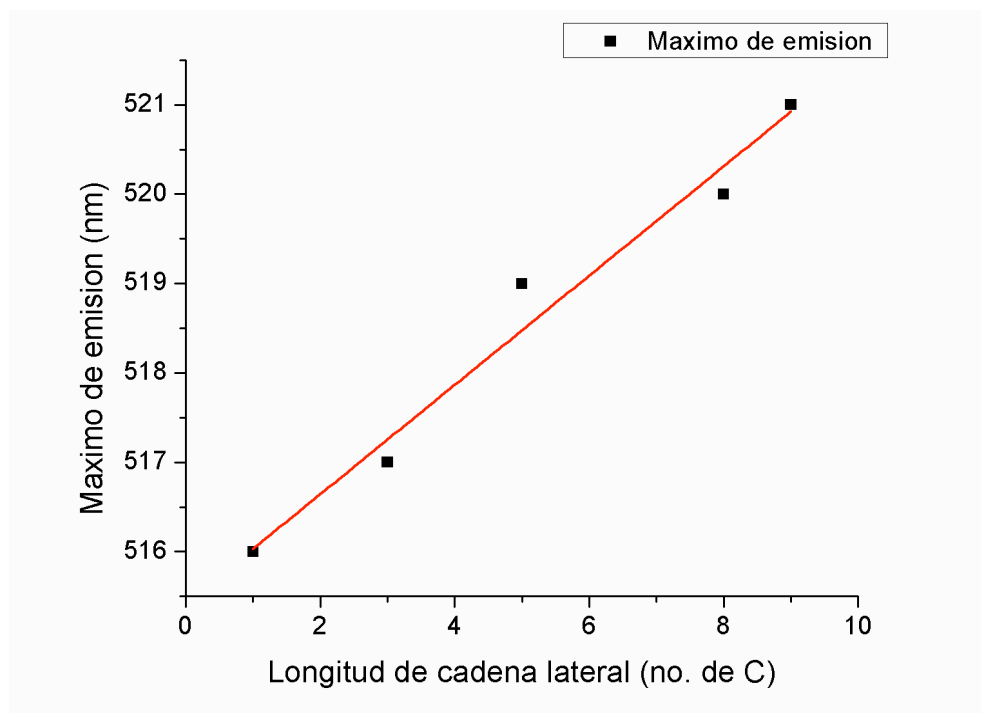


Figura 3.22. Efecto de la longitud de la cadena lateral sobre los máximos de emisión de los productos obtenidos.

Esta variación puede originarse en el acomodamiento de las cadenas conjugadas en los polímeros, produciendo una mayor interacción  $\pi$ - $\pi$  en pT03, la cual se ve interrumpida por la presencia de la cadena lateral en las subsecuentes muestras, siendo este efecto compensado levemente conforme se aumenta la longitud de la cadena lateral por una mayor conjugación en la cadena principal.

Finalmente, la muestra pT11 se estudió también en solución a una concentración de 0.01 mg / mL, con el espectro obtenido mostrado en la Figura 3.22.

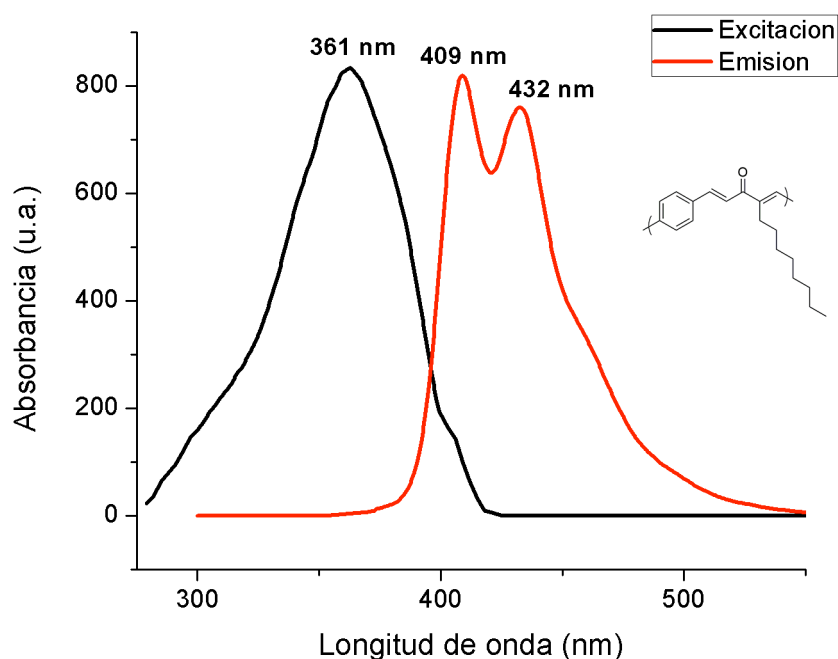


Figura 3.23. Espectro de fotoluminiscencia de máximos de emisión y excitación para pT11 en THF a 0.01 mg / mL.

Como puede apreciarse, el espectro de excitación consiste en un único pico centrado en 361 nm, mientras que el de emisión está conformado por dos picos, centrados en 409 y 432 nm. Es de interés notar que para la muestra se intentó determinar el rendimiento cuántico (QY); sin embargo, debido a la pobre absorción de la muestra, no fue posible determinarlo.



De la misma manera, pT12 también se analizó en solución, con el espectro resultante mostrado en la Figura 3.24.

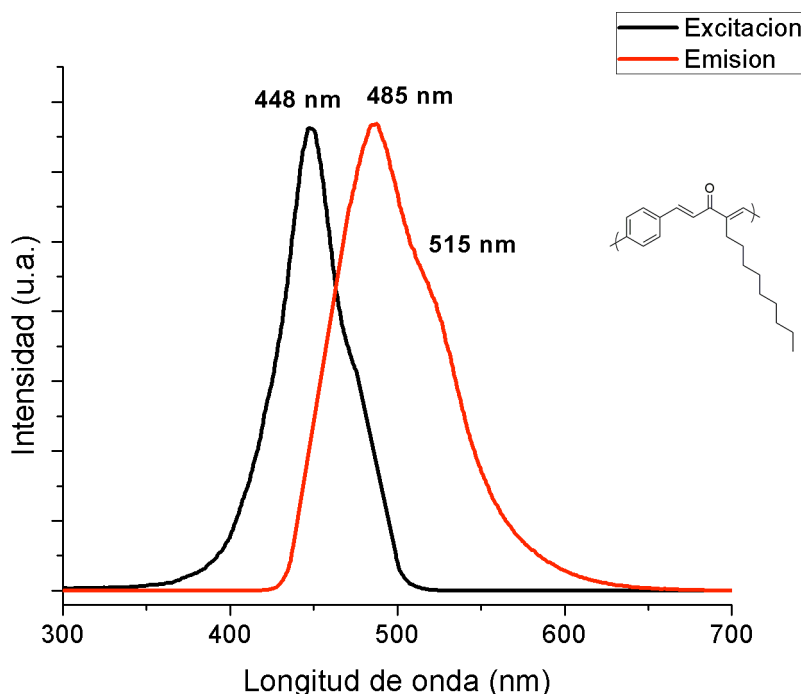


Figura 3.24. Espectro de fotoluminiscencia de máximos de emisión y excitación para pT12 en THF a 0.01 mg / mL.

En este caso, ambos espectros se encuentran desplazados a longitudes de onda más largas, en concordancia con lo esperado para un polímero con mayor conjugación de cadena. Asimismo, tampoco se puede apreciar la misma estructura en el espectro de emisión, siendo éste un solo pico con un ligero hombro en 515 nm. Sin embargo, la muestra no se realizó a la misma concentración que pT11, sino a 0.1 mg / mL, por lo cual, no es posible descartar efectos debido a la concentración y una posible interacción de las cadenas debido a la concentración.

### 3.3 Efecto del tipo de cetona utilizada.

Se estudió el efecto de cambiar el tipo de cetona utilizado en la polimerización, de una 2-cetona alifática a una cetona alicíclica, específicamente la ciclohexanona, para observar los efectos sobre el espectro de emisión y solubilidad del producto obtenido.

En primer lugar, se observó que el producto de la polimerización con tereftalaldehído (isómero *para*-) fue un polvo ocre insoluble en los solventes comunes (THF,  $\text{CHCl}_3$ , EtOH). Este producto fue caracterizado mediante FT-IR, UV-Vis y PL en polvo; sin embargo, para realizar un estudio más profundo, se procedió a realizar la reacción de Claisen-Schmidt con el isómero *orto*- (ftalaldehído) y una mezcla 1:1 de ambos isómeros, con el objeto de obtener productos solubles que pudieran ser analizados mediante GPC y NMR  $^1\text{H}$ , resultando en dos productos, uno en forma de polvo blanco soluble en los solventes previamente mencionados y un segundo polvo amarillento insoluble.

### 3.3.1 Caracterización estructural

Los tres productos se caracterizaron en polvo por FT-IR, con los espectros obtenidos mostrados en la Figura 3.25, junto con el correspondiente a pT06 para fines comparativos.

Los espectros obtenidos muestran las señales características de esta familia de productos, con una señal ancha en la región de  $3400\text{ cm}^{-1}$  atribuida a estiramientos O-H, un pico intenso en  $1700\text{ cm}^{-1}$  de los grupos carbonilo y otro pico en la región entre  $1620 - 1580\text{ cm}^{-1}$  característico de enlaces C=C olefínicos y aromáticos. Sin embargo, cabe resaltar ciertas diferencias entre los espectros, empezando por la ausencia de señales significativas en la región circundante a  $2950\text{ cm}^{-1}$  y  $2860\text{ cm}^{-1}$ , ambas atribuidas a estiramientos asimétricos y simétricos, respectivamente, de enlaces C-H en grupos metilo, ausentes en la ciclohexanona debido a su naturaleza cíclica. Lo mismo puede decirse de las señales en  $1463\text{ cm}^{-1}$  atribuidas a las flexiones de estos mismos enlaces. Asimismo, una señal aparece en  $1064\text{ cm}^{-1}$  tanto en pTC6, oTC6 como en (o/p)TC6, todos productos obtenidos con ciclohexanona, característica de

vibraciones en el anillo de ciclohexano y, consecuentemente, ausentes en pT06.

Finalmente, comparando los productos de ciclohexanona entre sí, es posible observar la presencia de señales características de anillos aromáticos disustituidos en configuración *orto*- ( $750\text{ cm}^{-1}$ , oTC6), *para*- ( $830\text{ cm}^{-1}$ , pTC6), o ambas señales ((o/p)TC6).

Lo anterior sugiere que la reacción procede sin cambios al sustituir la naturaleza de la cetona y los productos obtenidos coinciden con los esperados.

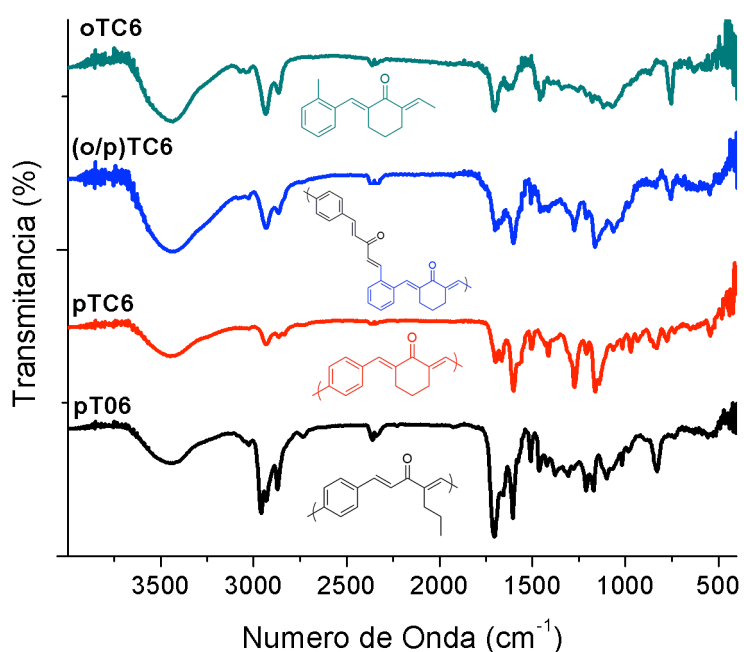


Figura 3.25. Espectros FT-IR de los productos de la condensación de Claisen-Schmidt con cetonas alicíclicas.

Para reforzar lo anterior, se estudió el producto soluble obtenido (oTC6) mediante NMR  $^1\text{H}$  para elucidar la estructura obtenida de manera más precisa, como se muestra en la Figura 3.26.

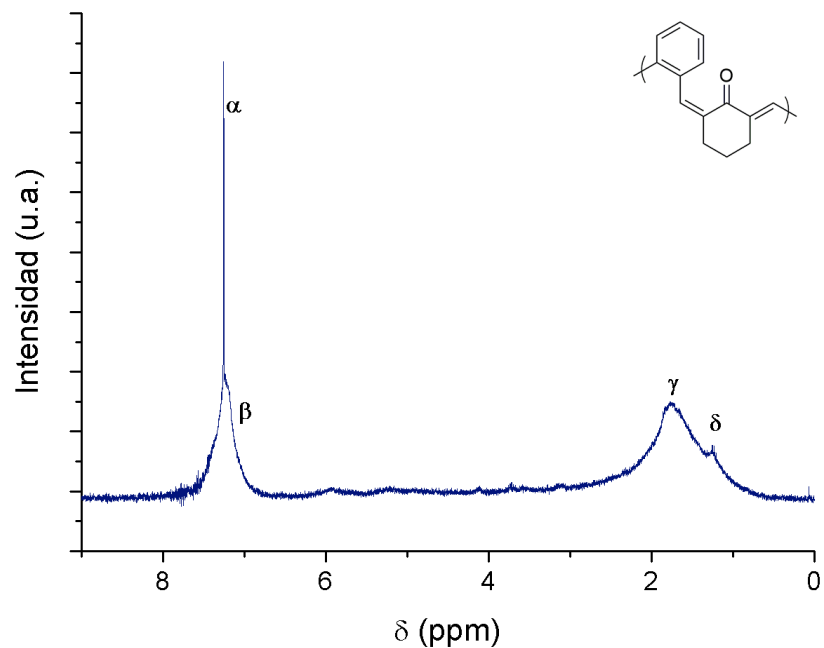


Figura 3.26. Espectro NMR de protón de la muestra oTC6.

En el espectro obtenido se aprecia un marcado ensanchamiento de bandas a desplazamientos entre 7 y 8 ppm, característico de protones aromáticos y olefínicos, y en la región de 1 - 2 ppm, de protones alifáticos. Sin embargo, se puede apreciar claramente un singulete en centrado en 7.25 ppm ( $\alpha$ ), el cual coincide con los protones del doble enlace formado durante la reacción.

Por otro lado, centradas en 1.75 ( $\gamma$ ) y 1.25 ppm ( $\delta$ ) se encuentran otras dos señales atribuibles a los protones en el carbono  $\alpha$  y  $\beta$  al carbonilo de la ciclohexanona.

El ensanchamiento de las señales dificulta obtener mayor información; sin embargo, la cantidad de señales obtenidas coincide con lo esperado y refuerza la idea de que el mecanismo de reacción permanece inalterado independientemente de la naturaleza de la cetona empleada.

Finalmente, se analizó el producto soluble oTC6 mediante GPC, obteniéndose el cromatograma mostrado en la Figura 3.27. A partir de la deconvolución de la curva obtenida se determinó que en su mayor parte el peso molecular de los productos obtenidos corresponde a entre 2 - 3 unidades repetitivas, es decir aproximadamente 643 g / mol. La Tabla 3.8 muestra los resultados obtenidos de la deconvolución de picos.

Tabla 3.8 Deconvolución del cromatograma de oTC6 en sus picos constituyentes.

	<b>Mp</b>	<b>Mn</b>	<b>Mw</b>	<b>MWD</b>	<b>Xp</b>	<b>Xn</b>	<b>Xw</b>	<b>F(p)</b>
<b>P1</b>	1,801	1,824	1,870	1.025	9.18	9.29	9.53	0.006
<b>P2</b>	1,214	1,235	1,278	1.035	6.18	6.29	6.51	0.012
<b>P3</b>	879	886	902	1.017	4.48	4.52	4.59	0.004
<b>P4</b>	579	643	795	1.236	2.95	3.28	4.05	0.895
<b>P5</b>	296	299	304	1.019	1.51	1.52	1.55	0.029
<b>P6</b>	244	245	246	1.005	1.24	1.25	1.25	0.005
<b>P7</b>	197	199	204	1.023	1.00	1.01	1.04	0.041
<b>P8</b>	139	140	142	1.013	0.71	0.71	0.72	0.006
<b>Total</b>	581	625	810	1.295	2.96	3.19	4.13	1.000

Como se puede apreciar, el impedimento estérico causado por la proximidad de los puntos reactivos de la molécula de dialdehído limita el crecimiento, independientemente de la naturaleza de la cetona utilizada.

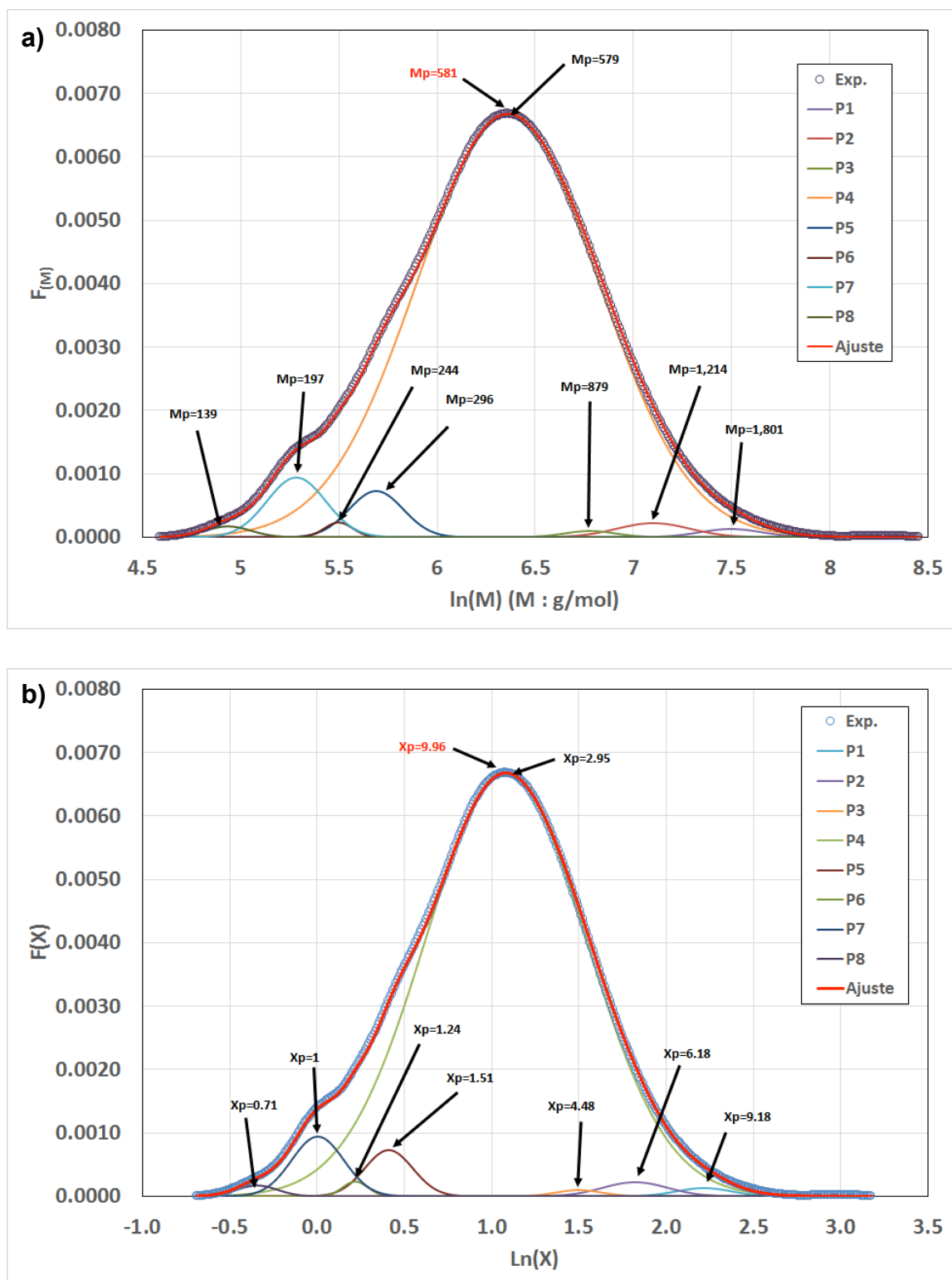


Figura 3.27 Cromatograma GPC de la muestra oTC6. a) Peso molecular en número y b) Grado de polimerización.

### 3.3.2. Caracterización Optoelectrónica.

Una vez que se determinó que el mecanismo de reacción no cambió significativamente se procedió a analizar las propiedades optoelectrónicas de los productos obtenidos. En primer lugar, se obtuvieron los espectros UV-Vis de los polvos pT06, pTC6 y (o/p)TC6 obtenidos, los cuales se muestran en la Figura 3.28.

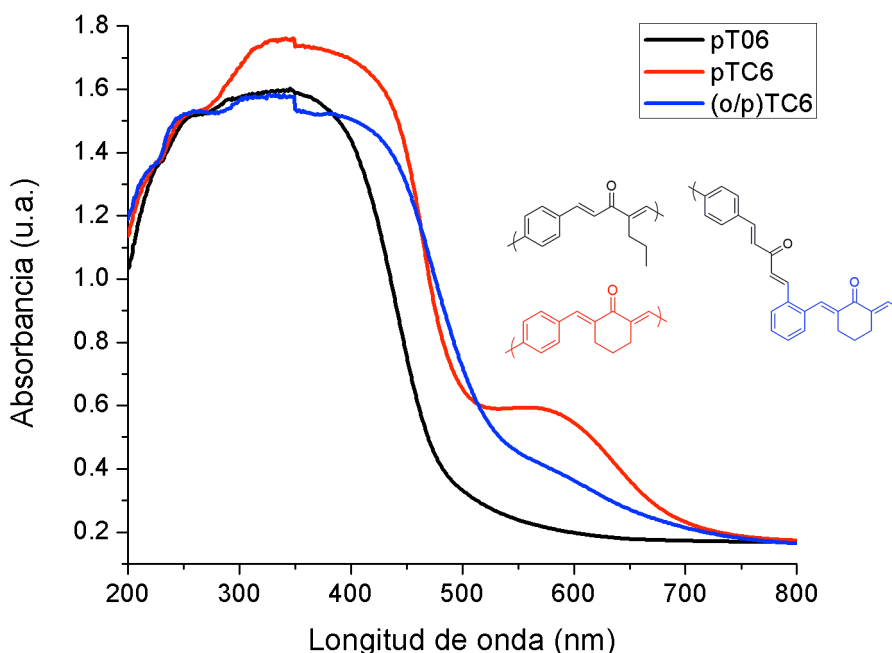


Figura 3.28 Espectro UV-Vis de productos de polimerización de Claisen-Schmidt con cetonas alifáticas y alicíclicas en polvo.

Como puede apreciarse, los productos obtenidos con ciclohexanona comienzan a absorber por debajo de 700 nm; a diferencia de pT06, cuya absorción comienza por debajo de 500 nm. Adicionalmente, la forma del espectro muestra una clara diferencia en la región de 700 a 500 nm para pTC6, ya que se observa la aparición de un segundo pico de absorción. Una posible

explicación para lo anterior es la formación de excímeros debido a un acomodamiento más regular facilitado por la ciclohexanona, y por consiguiente, un cambio en el espaciamiento entre las cadenas.

A partir de los espectros obtenidos, se determinaron los  $E_g$  de los productos (Figura 3.29). En el caso de pTC6, se consideró el pico inicial para determinar el band gap óptico, el cual fue de 1.78 eV; mientras que en el caso del copolímero con distintos isómeros ((o/p)TC6) se obtuvo un band gap de 2.39 eV; ambos por debajo del valor obtenido con el producto alifático pT06 (2.64 eV). Esta reducción puede deberse a un menor desorden entre las cadenas presentes en pTC6 y (o/p)TC6 al apilarse, facilitando las interacciones  $\pi-\pi$  entre las cadenas.

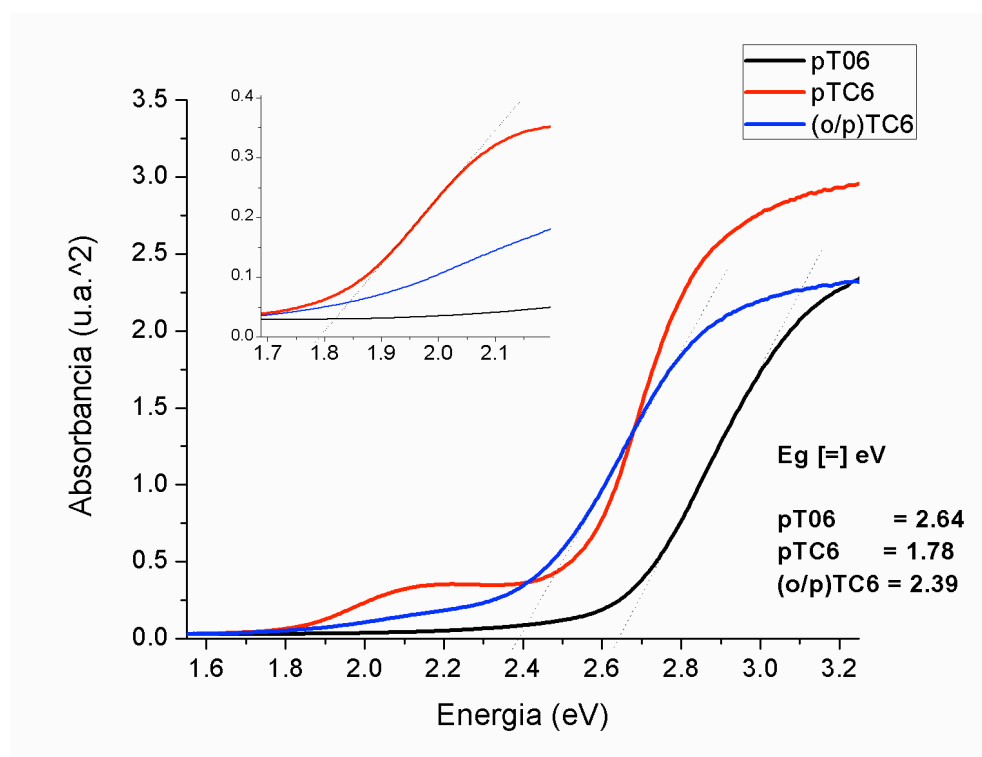


Figura 3.29 Band gaps ópticos de productos obtenidos con cetonas alicíclicas.  
Inserto: Magnificación de la región entre 1.7 – 2.1 eV usada para determinar  $E_g$  pTC6.



Por otro lado, la muestra soluble oTC6 se disolvió en THF a una concentración de 0.01 mg / mL. Esta muestra se comparó con las muestras alifáticas obtenidas con el isómero *orto*- (oT04 y oT12), como se muestra en la Figura 3.30.

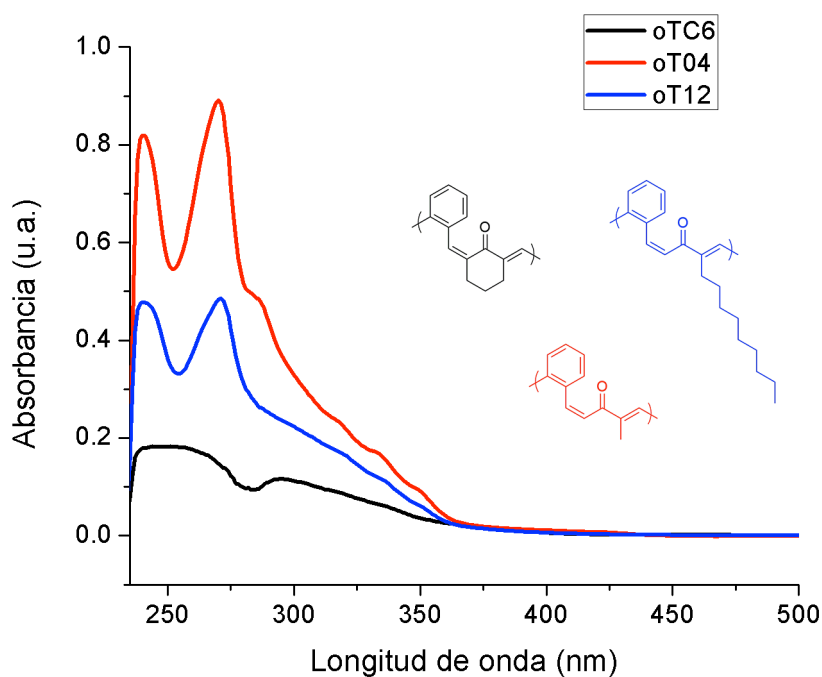


Figura 3.30. Espectro UV-Vis de productos obtenidos con cetonas alifáticas y alicíclicas en THF a 0.01 mg / mL.

Esta muestra, al igual que las obtenidas de cetonas alifáticas comienzan a absorber por debajo de 370 nm, describiendo un comportamiento similar a los productos alifáticos, formado por dos máximos ubicados en 295 y 251 nm. oTC6 también muestra un ensanchamiento de picos comparado con los alifáticos y una considerable reducción en la absorción.

A partir de estos espectros se determinó que el  $E_g$  óptico fue de 3.34 eV, por debajo del de 4.40 y 4.39 eV de oT04 y oT12 (Figura 3.31).

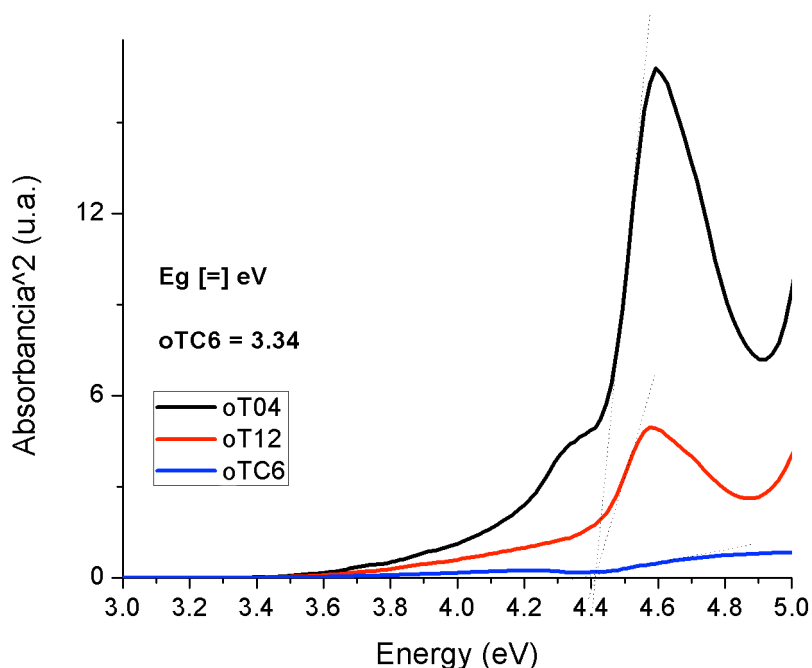


Figura 3.31. Determinación de Band Gap óptico de muestra oTC6 y comparativo con muestras de cetonas alifáticas.

Finalmente, se obtuvieron los espectros de emisión y excitación de los productos obtenidos, los cuales se presentan en la Figura 3.26. En ellos, se aprecia una clara diferencia entre las muestras pT06 y pTC6, donde la excitación del segundo producto se desplaza a valores de longitud de onda más cortos, con máximos de excitación y emisión en 337 y 485 nm, respectivamente, comparado con 457 y 516 nm de pT06. Esto se puede atribuir a un mayor acercamiento entre las cadenas y un mejor apilamiento, permitiendo mayores interacciones  $\pi$ - $\pi$  en pTC6; lo cual, sin embargo, limita la solubilidad del producto. Asimismo, también es posible que esto se deba a una menor peso molecular promedio en pTC6, y por consiguiente a una menor conjugación.

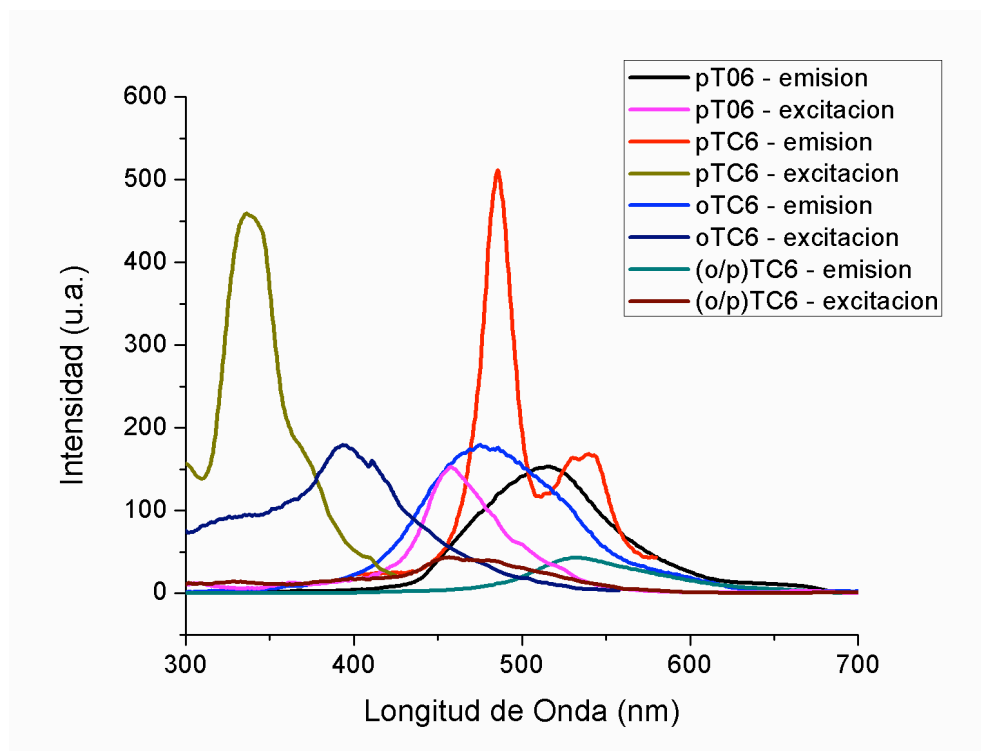


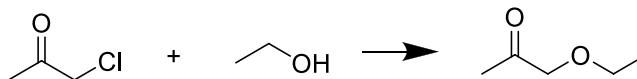
Figura 3.32. Espectros de PL mostrando máximos de emisión y excitación para muestras obtenidas con distintas cetonas alifáticas y alicíclicas en polvo.

Por su parte, los máximos del producto *orto*- (oTC6) se encontraron a valores de 394 y 476 nm, excitación y emisión, respectivamente; mientras que los del copolímero (o/p)TC6 se ubicaron en 457 y 531 nm. Es de interés notar que la intensidad de la emisión en ambos casos fue menor que la del pTC6. Es posible que el desplazamiento a valores mayores de longitud de onda se deba a una mayor longitud de cadena y una mayor conjugación; sin embargo, el desorden introducido por la mezcla de los dos isómeros puede limitar la magnitud de las interacciones entre las cadenas apiladas, reduciendo la emisión significativamente.

### 3.4 Efecto de heteroátomos unidos a la cadena principal.

A continuación, se estudió el efecto de distintos heteroátomos unidos directamente a la cadena principal. En particular se estudió la unión de un grupo hidroxilo o un grupo cloruro. Para tal fin, se sustituyó la 2-cetona alifática por hidroxiacetona o cloroacetona, según el caso.

Adicionalmente, debido a que las condiciones de reacción (medio etanólico básico) usadas son propicias para la incidencia de una reacción lateral indeseada en forma de la síntesis de éteres de Williamson para la reacción con cloroacetona, éstas se modificaron según lo descrito en la sección de metodología (ver Sección 2.4.5) para evitar interferencias, según lo descrito en el Esquema 3.1.



Esquema 3.1. Síntesis de éteres de Williamson: posible reacción lateral indeseada.

De manera similar al producto obtenido con acetona, los productos obtenidos de estas reacciones fueron polvos amarillos insolubles en los solventes comunes, que emitieron bajo luz UV de 365 nm (Figura 3.33).

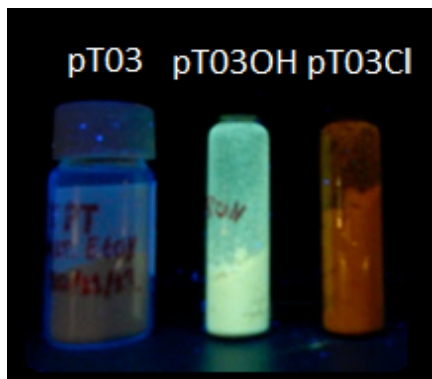


Figura 3.33. Productos con heteroátomos en su estructura bajo luz UV (365 nm)

### 3.4.1 Caracterización estructural

Los materiales obtenidos fueron analizados por FT-IR y sus propiedades optoelectrónicas determinadas espectroscopia UV-Vis y de PL.

En la Figura 3.34 se pueden observar los espectros FT-IR obtenidos para los distintos productos. Puede apreciarse en el espectro correspondiente a pT03OH un aumento significativo en la intensidad de la señal característica de los alcoholes en  $3400\text{ cm}^{-1}$ , al igual que en el estiramiento C-O en  $1050\text{ cm}^{-1}$ , debido a una mayor proporción de grupos OH introducidos por el grupo lateral de la hidroxiacetona. Sin embargo, la aparición de un segundo pico en  $1750\text{ cm}^{-1}$ , adicional al hallado en  $1705\text{ cm}^{-1}$  y atribuido a grupos carbonilo, sugiere la formación de un segundo grupo carbonilo; posiblemente debido a la ocurrencia de homopolimerización de la hidroxiacetona.

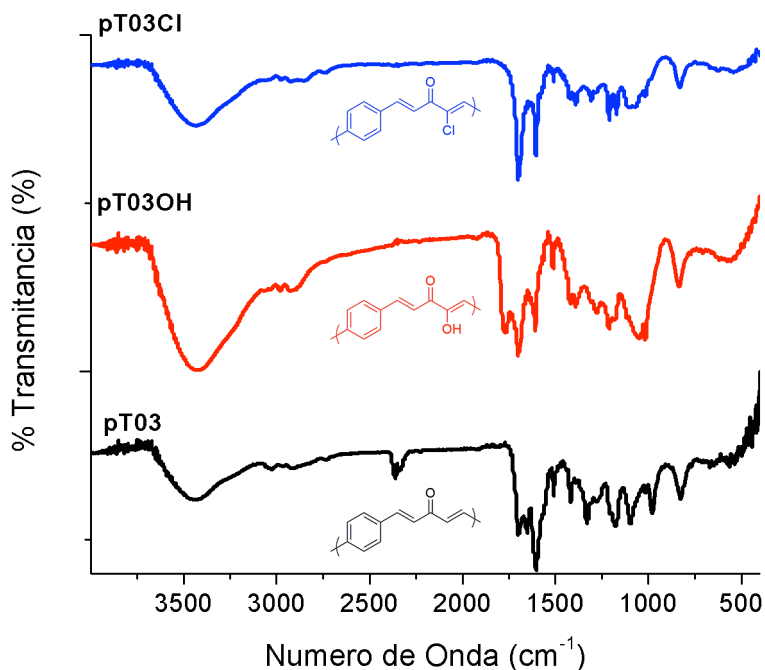


Figura 3.34. Espectros FT-IR de productos de polimerización de Claisen-Schmidt de cetonas con heteroátomos.

Por otro lado, en el espectro correspondiente a pT03Cl se observa una señal débil en  $874\text{ cm}^{-1}$ , junto al pico característico de la flexión C-H presente en grupos alquenos y común a las tres muestras analizadas. Esta nueva señal se corresponde con la producida por estiramientos C-Cl, según lo reportado.<sup>[81]</sup>

### 3.4.2 Propiedades optoelectrónicas

Se obtuvieron los espectros UV-Vis de los productos obtenidos y se compararon con el de pT03 para observar los cambios producidos. Los espectros obtenidos se muestran en la Figura 3.35, y en ellos puede observarse cómo los grupos introducidos tienen efectos opuestos, ya que la inclusión del grupo cloruro en la estructura principal resulta en un ensanchamiento del pico de absorción por encima de 550 nm, comparado con 500 nm del de pT03; mientras que el grupo -OH resulta en un desplazamiento a alrededor de 450 nm el comienzo del pico de absorción.

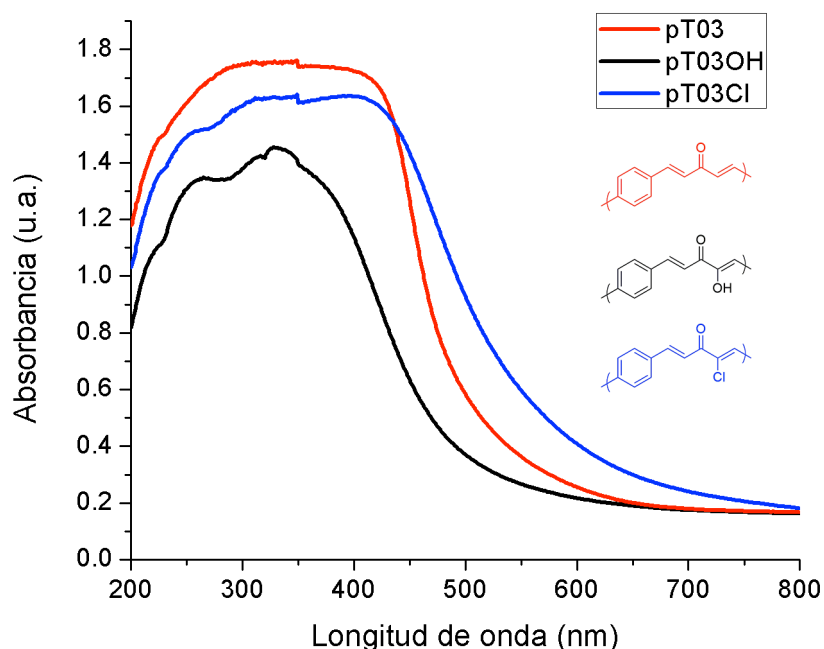


Figura 3.35. Espectros UV-Vis de los productos en polvo de la polimerización de Claisen-Schmidt de cetonas con heteroátomos en su estructura.

Esta misma tendencia se observa también en los band gaps obtenidos a partir los espectros (Figura 3.36), con un aumento del  $E_g$  óptico de pT03OH a 2.64 eV, comparado con 2.58 eV de pT03, y una reducción a 2.30 eV para pT03Cl.

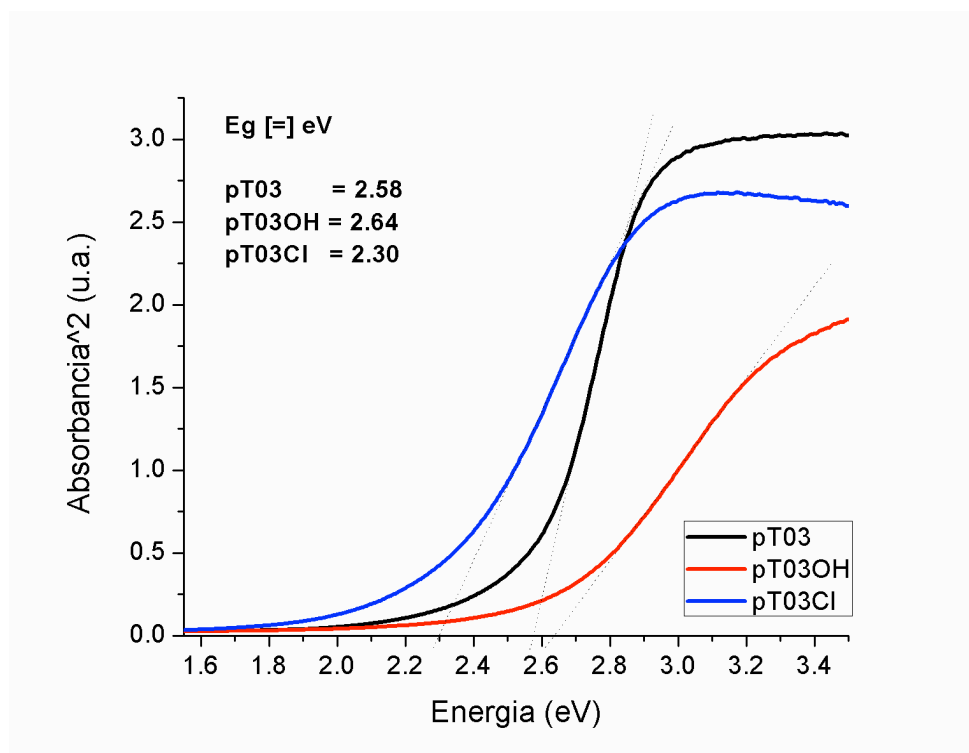


Figura 3.36. Determinación de Band Gap óptico de los productos con heteroátomos en polvo.

Posteriormente, se determinaron los máximos de emisión y excitación de los productos obtenidos mediante espectroscopia de fotoluminiscencia (Figura 3.37 a y b). Es de interés notar que los debido a la reducida emisión de la muestra pT03Cl se tuvieron que ampliar las aperturas del equipo al máximo (apertura de emisión: 10 y apertura de excitación: 10), comparado con los de pT03OH (10 y 5, respectivamente).

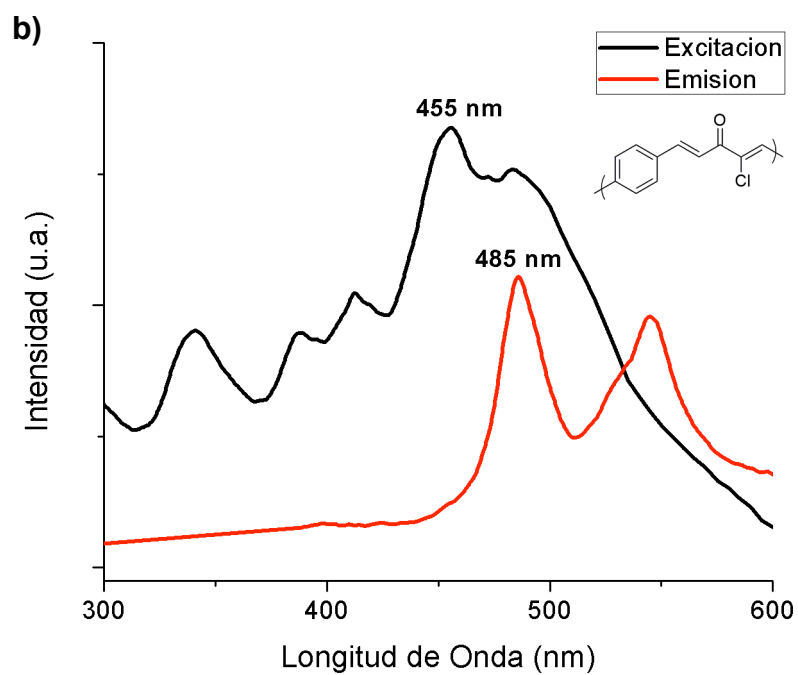
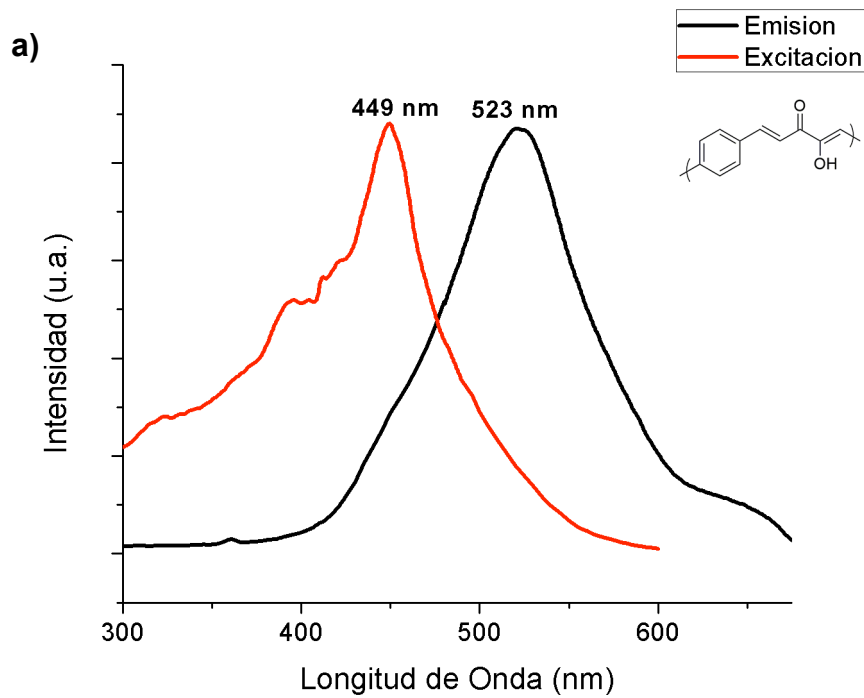


Figura 3.37. Espectros de PL de los polvos de a) pT03OH y b) pT03Cl.



En el caso de pT03OH, se aprecia un desplazamiento a longitudes de onda más cortas del máximo de emisión a 449 nm y del máximo de excitación a 523 nm, comparado con 457 y 531 nm, respectivamente en pT03; mientras que en el caso de pT03Cl se puede apreciar un espectro con múltiples picos tanto de emisión como de excitación, donde los máximos se encuentran en 485 y 455 nm, respectivamente. Aun así, la presencia de cloro en la estructura resulta en un efecto tipo *quenching* de la fotoluminiscencia de la muestra.

Debido a lo anterior, se decidió explorar la posibilidad de utilizar la síntesis de éteres de Williamson *in situ* con la finalidad de obtener una muestra soluble y poder llevar a cabo una caracterización más profunda.

### **3.5 Efecto de la presencia de cadenas laterales alcoxílicas en los grupos cetona de la cadena conjugada.**

Debido a lo anterior, se decidió explorar la posibilidad de utilizar la síntesis de éteres de Williamson *in situ* debido a la similitud con las condiciones de reacción de la condensación aldólica cruzada para producir alcoxicetonas durante la polimerización. Previamente se ha reportado el uso de cadenas laterales alcoxílicas como un método para mejorar las propiedades de emisión a la par que se mejora la solubilidad de los productos.<sup>[82]</sup>

Para tal fin, se exploraron dos rutas basadas en la metodología usada en la sección previa. En la primera ruta, se utilizó cloroacetona y cantidades estequiométricas de n-dodecanol en una mezcla básica de THF y H<sub>2</sub>O (1:1); mientras que en la segunda ruta, se utilizó hidroxiacetona y cantidades estequiométricas de n-clorooctano en el mismo medio.

Los productos obtenidos fueron resinas ocreas solubles en THF, CHCl<sub>3</sub>, etanol y tolueno, los cuales fueron caracterizados estructuralmente mediante FTIR y, en el caso de pT03OR8, mediante NMR <sup>1</sup>H; adicionalmente, se

estudiaron sus propiedades optoelectrónicas mediante espectroscopia UV-Vis y de PL.

### 3.5.1 Caracterización estructural

Los espectros FT-IR obtenidos de ambos productos se presentan en la Figura 3.38. En ellos pueden apreciarse las señales características de los productos de condensación aldólica obtenidos hasta el momento, las cuales se resumen en la

Tabla 3.9, junto con su asignación.

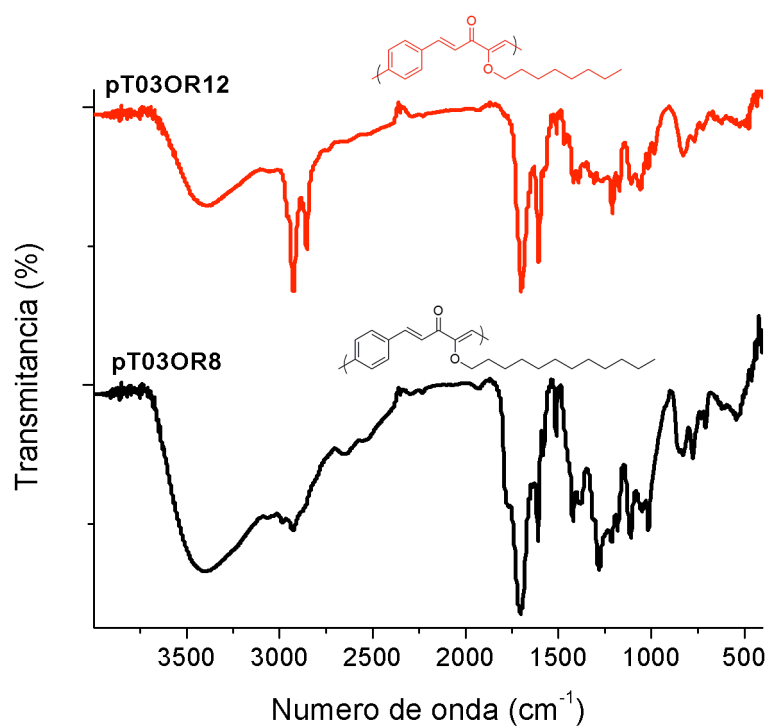


Figura 3.38. Espectro FT-IR de productos obtenidos de la polimerización de Claisen-Schmidt y síntesis de Williamson *in situ*.

Tabla 3.9. Principales señales de FT-IR identificadas en los productos obtenidos con cadenas laterales alcofílicas.

pT03OR8 (cm <sup>-1</sup> )	pT03OR12 (cm <sup>-1</sup> )	Asignación
3400	3390	Estiramiento O-H
2970	2950 (hombro)	Estiramiento C-H asim. (CH <sub>3</sub> -)
2930	2920	Estiramiento C-H sim. (-CH <sub>2</sub> -)
1700	1700	Estiramiento C=O
1610	1600	Estiramiento Anillo aromático
1430	1400	Flexión C-H en plano
840	831	Flexión C-H aromático ( <i>para</i> -)
771	-	Estiramiento C-Cl

La intensidad de la señal de los grupos hidroxilo en la muestra pT03OR8 sugiere la presencia de una mayor cantidad de funcionalidades -OH en el producto obtenido. Esto podría deberse a una deshidratación más limitada o a una menor ocurrencia de la reacción de Williamson durante el tiempo de reacción. Asimismo, es posible que la presencia del grupo carbonilo y del hidroxilo en la cetona favorezca la formación del enolato, dificultando la deprotonación del hidroxilo necesaria para el ataque nucleofílico al 1-clorooctano. Por otro lado, la competencia entre los aniones no se presenta entre la cloroacetona y el 1-dodecanol, permitiendo una reacción más completa, como sugiere el espectro del producto obtenido, cuya intensidad de la señal de -OH es menor y no se aprecian señales atribuibles al estiramiento C-Cl.

Para corroborar lo anterior, se analizó el producto pT03OR8 mediante NMR <sup>1</sup>H, cuyo espectro obtenido se muestra en la Figura 3.39.

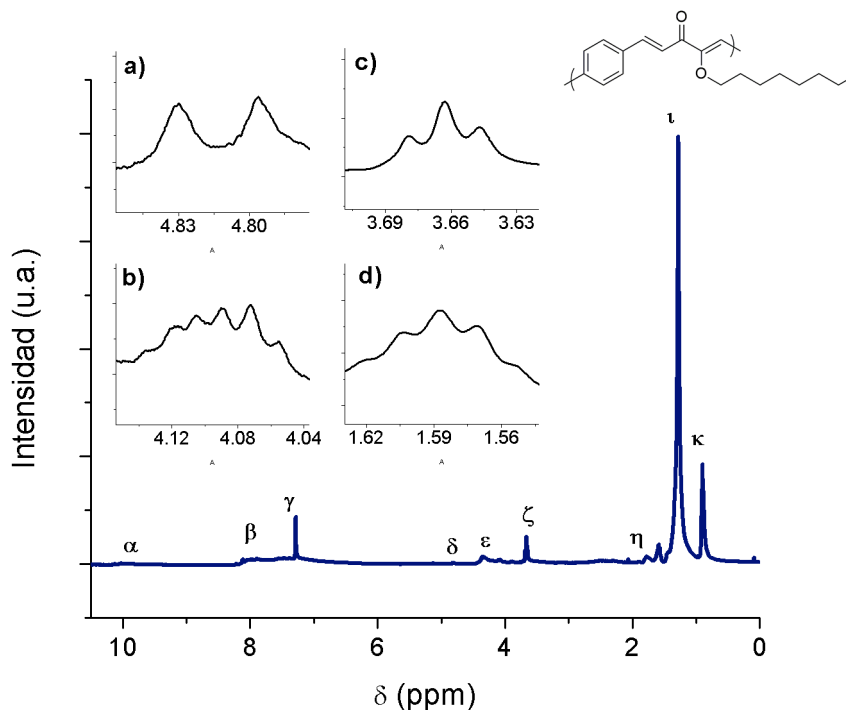


Figura 3.39. Espectro  $^1\text{H}$  NMR de pT03OR8. Insertos: a) Doblete asignado a protones olefínicos en configuración *trans*, b y d) Protones metilénicos de la cadena lateral, c) Triplete asignado a impurezas de clorooctano,

Los múltiples grupos de señales que se pueden apreciar en el espectro se pueden dividir en varios grupos principales; por un lado, se encuentran aquellas atribuidas a protones aromáticos y olefínicos comprendidas entre 6 y 8 ppm (colectivamente  $\beta$  y  $\gamma$ ) y las características de alcanos entre 0.8 y 2 ppm ( $\iota$  y  $\kappa$ ), que se han discutido para previos productos. Sin embargo, resalta la aparición de nuevas señales en la región comprendida entre 3.5 y 5 ppm; específicamente, un triplete centrado en 3.66 ppm ( $\zeta$ ), un multiplete en 4.09 ppm ( $\epsilon$ ) y un doblete en 4.81 ppm ( $\delta$ ). Asimismo, la desaparición de un triplete en 2.66 ppm observado en pT12 y la aparición de otro en 1.59 ppm ( $\eta$ ) también se puede distinguir en la muestra.

Se determinaron las constantes de acoplamiento de las nuevas señales, lo cual permitió simplificar la asignación de las mismas.

Las señales ubicadas en 4.09 y 1.59 ppm presentaron valores de  $J = 6.6$  y 8 Hz, ambos congruentes con protones metilénicos, con los distintos

desplazamientos con que se manifiestan las señales ocasionados por los efectos de desprotección introducidos por la proximidad al oxígeno del grupo éter. Así, la primer señal se puede asignar a los protones del carbono  $\alpha$  al átomo de oxígeno, la segunda a los del carbono  $\beta$  y las señales en 1.56 y 1.27 ppm ( $\nu$ ) a las de los protones en posiciones  $\gamma$  y  $\delta$  en adelante, con un efecto desprotector cada vez menos significativo conforme los protones se ubican a mayor distancia del oxígeno.

Por otro lado, la constante de acoplamiento del doblete ubicado en 4.81 fue de  $J = 16$  Hz, lo cual aunado a su desplazamiento, es indicativo de protones en configuración *trans*- en el nuevo doble enlace formado por la reacción de Claisen-Schmidt entre el dialdehído y la cetona (Inserto a en la Figura 3.39).

Finalmente, la señal ubicada en 3.66 ppm no fue posible de asignar a la estructura esperada; sin embargo, coincide con la señal característica de los protones metilénicos unidos a un átomo de cloro. Esta idea es reforzada por el valor de  $J = 6.8$  Hz, el cual se ha mencionado previamente es característico de protones metilénicos. Debido a esto, se considera que la señal corresponde a impurezas de n-clorooctano presentes en la muestra que no hayan reaccionado con la hidroxiacetona (Inserto b en la Figura 3.39).

Finalmente, se aprecia una serie de señales débiles a valores de desplazamiento de 10 ppm, indicando la presencia de grupos terminales aldehídicos en las cadenas poliméricas, como se ha descrito en productos previos.

### 3.5.2 Caracterización optoelectrónica

Una vez terminada la caracterización estructural, se estudiaron las propiedades optoelectrónicas de los productos obtenidos. En primera instancia, se obtuvieron los espectros UV-Vis de los productos en polvo, los cuales se muestran en la Figura 3.40.

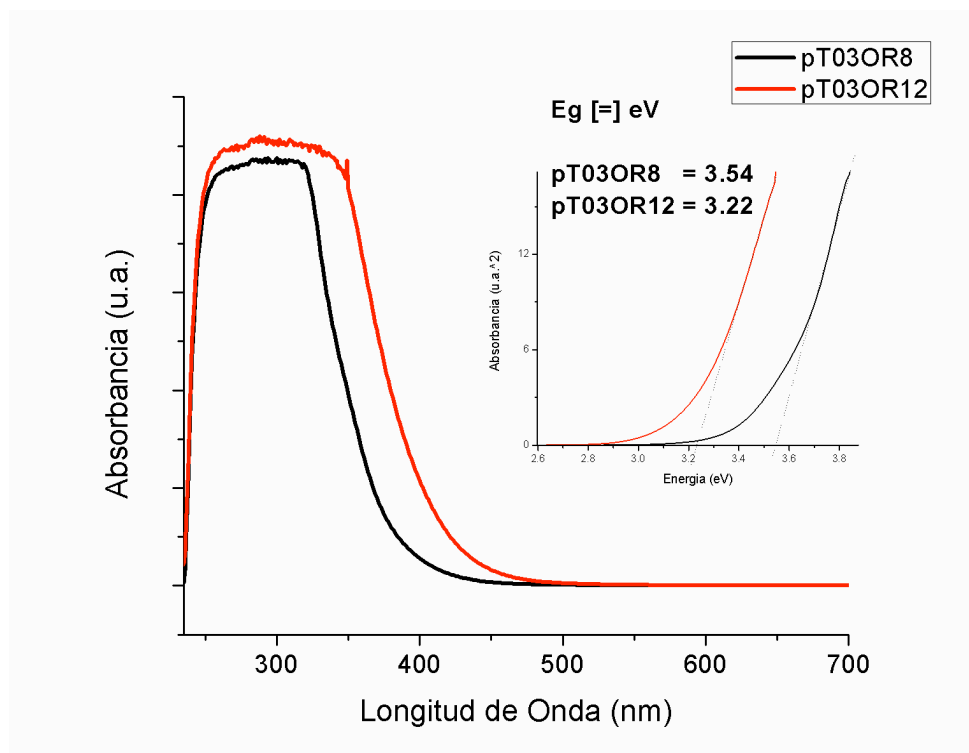


Figura 3.40. Espectro UV-Vis de pT03OR8 y pT03OR12 en polvo.

Inserto: Determinación de E<sub>g</sub> óptico de las muestras.

Puede apreciarse un comportamiento similar entre los materiales, con pT03OR12 comenzando a absorber a longitudes de onda más largas que pT03OR8. En ambos casos el espectro es sencillo, formado por una única señal desde el punto donde comienza la absorción.

A partir de los espectros se determinó el  $E_g$  óptico de los productos, siendo estos de 3.54 y 3.22 eV para pT03OR8 y pT03OR12, respectivamente. La diferencia entre los band gaps de los productos se considera que es ocasionada a la mayor longitud de cadena de pT03OR12 con respecto a pT03OR8, tal como sería de esperarse en caso de una menor proporción de cadenas laterales alcoxílicas, según sugiere el espectro FT-IR.

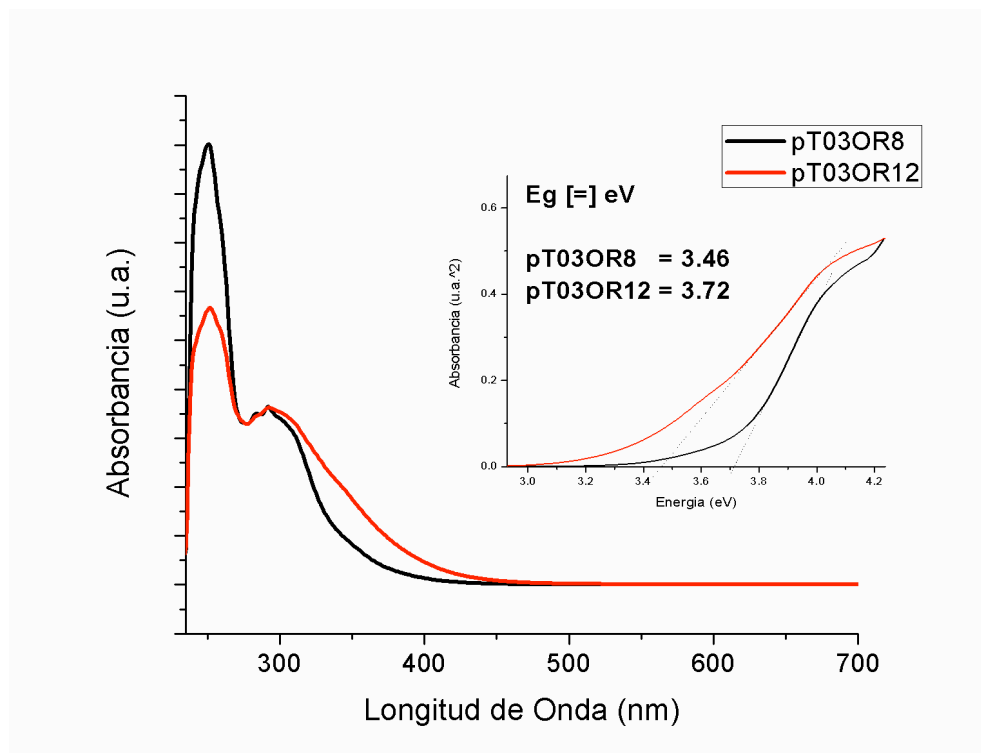


Figura 3.41. Espectros UV-Vis de pT03OR8 y pT03OR12 en THF a 0.01 mg / mL.

Inserto: Determinación de  $E_g$  óptico de las muestras.

Adicionalmente, se obtuvieron los espectros de los productos en solución a una concentración de 0.01 mg / mL en THF, los cuales se presentan en la Figura 3.41. Como se aprecia en los espectros, los productos obtenidos se comportan de manera similar a los productos previamente obtenidos, con un pico en 292 nm y un segundo pico debajo de la ventana de transparencia del solvente; sin embargo, se puede apreciar que en el caso de pT03OR12, la

absorción comienza a longitudes de onda más larga (450 nm), lo cual sería congruente con una mayor longitud de cadena lateral debido a una mayor solubilidad por la reacción de Williamson *in situ*.

A partir de estos espectros se determinó el band gap óptico de los productos, siendo estos de 3.46 y 3.72 eV para pT03OR8 y pT03OR12, respectivamente. El aumento en el band gap con la longitud de la cadena alcoxílica puede deberse a una mayor cantidad de desorden y una menor proporción de interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre las distintas cadenas, limitando la formación de excímeros.

Una vez obtenidos los espectros UV, se estudiaron las propiedades de emisión mediante espectroscopia de PL. En la Figura 3.42 se presenta el espectro obtenido para la muestra pT03OR8 en solución. Como se puede apreciar, tanto el espectro de emisión como el de excitación están formados por un sólo máximo cada uno; estando éstos ubicados en 436 y 506 nm, respectivamente.

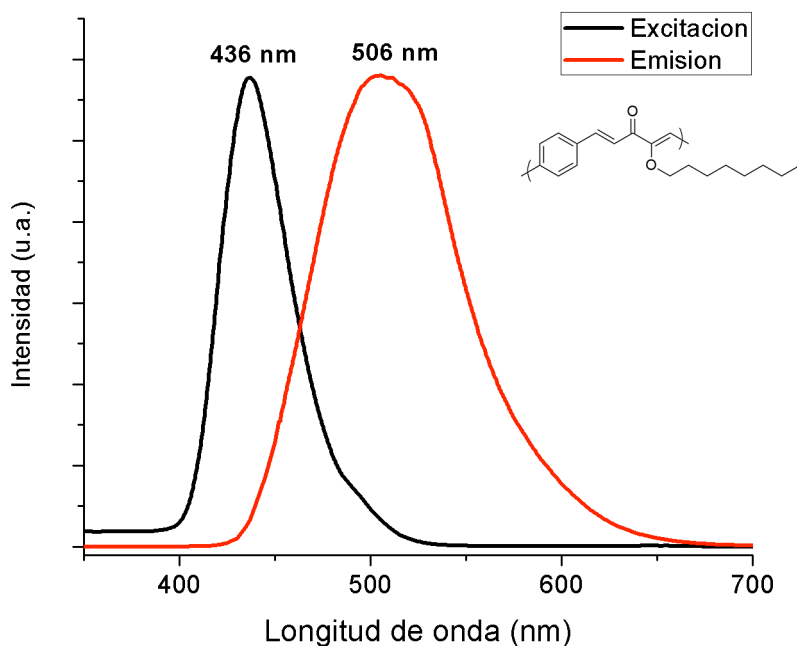


Figura 3.42. Espectro de PL de pT03OR8 en THF a 0.01 mg / mL.



Por otro lado, en la Figura 3.43 se presenta el correspondiente espectro para la muestra pT03OR12, en cuya curva se aprecia un comportamiento semejante, con un único máximo de excitación ubicado en 464 nm y un único máximo de emisión en 527 nm.

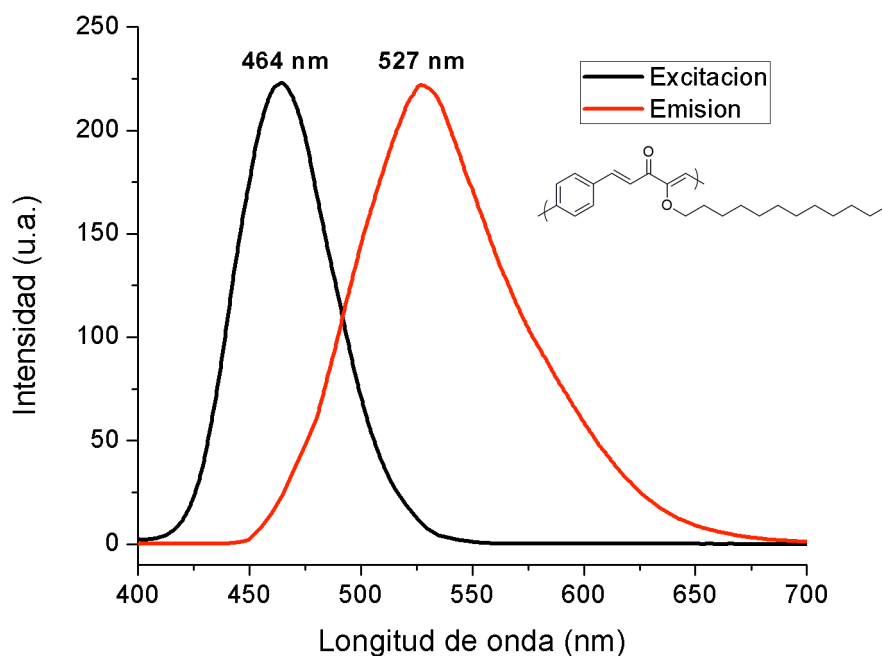


Figura 3.43. Espectro de PL de pT03OR12 en THF a 0.01 mg / mL.

Como puede apreciarse, tanto la emisión como la excitación de los productos obtenidos se desplaza a mayores longitudes de onda cuando la longitud de la cadena lateral alcofílica es mayor. Comparando con los productos de cadena lateral alifática, se encuentra que pT03OR12 sigue la tendencia observada en su aumento del máximo de emisión; sin embargo, pT03OR8 emite a longitudes de onda más cortas que todas las muestras alifáticas estudiadas; esto puede deberse a una menor longitud de la cadena lateral debido a una reacción de Williamson limitada, como se ha sugerido por medio de FT-IR y NMR  $^1\text{H}$ . Sería necesario realizar un estudio mediante GPC para poder corroborar o descartar lo anterior.

### 3.6 Efecto de la presencia de cadenas laterales alcoxílicas en el anillo aromático.

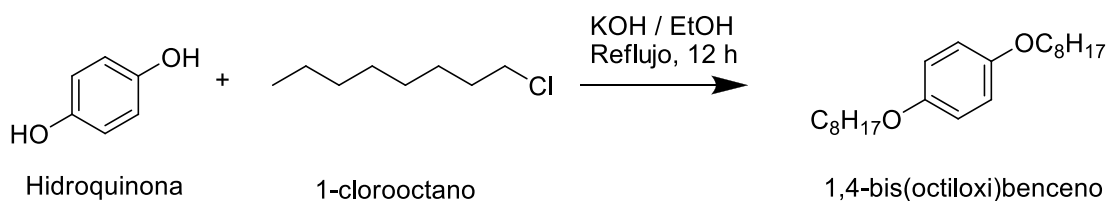
Se prepararon polímeros conjugados con cadenas laterales alcoxílicas ubicadas en el anillo aromático mediante la reacción de 2,5-bis(octiloxi)tereftalaldehído (bOTFA) con las distintas cetonas utilizadas (alifática y alicíclica) con la finalidad de modificar las propiedades de emisión. Para tal fin, se utilizó el dialdehído tanto obtenido comercialmente como sintetizado en el laboratorio a partir de hidroquinona según los procedimientos descritos en las secciones de Metodología 2.4.1 a 2.4.3.

En esta secuencia se prepararon materiales con distintos tipos de cadena lateral en la cetona, siendo utilizados cadena lateral alifática (pbOT12), alicíclica (pbOTC6) y alcoxílica (pbOT03OR8 y pbOT03OR12), siguiendo los mismos procedimientos descritos en secciones anteriores.

#### 3.6.1 Síntesis del dialdehído 2,5-bis(octiloxi)tereftalaldehído

##### 3.6.1.1 Síntesis de 1,4-bis(octiloxi)benceno

El primer paso de la ruta fue la síntesis del precursor 1,4-bis(octiloxi)benceno (BOB) a partir de hidroquinona y 1-clorooctano en medio alcohólico básico, como se aprecia en el Esquema 3.2.<sup>[76]</sup> El precursor fue obtenido como cristales blancos mediante recristalización a partir de cloroformo utilizando MeOH frío con un rendimiento de 71.4 % y que fue analizado mediante FT-IR.



Esquema 3.2 Síntesis de 1,4-bis(octiloxi)benceno

El espectro FT-IR obtenido se presenta en la Figura 3.44. En él, se pueden apreciar las señales atribuidas a los principales grupos presentes en la estructura; en particular, entre 2960 y 2840  $\text{cm}^{-1}$  se encuentran las señales de los metilos y metilenos de la cadena lateral alifática; mientras que en 1508 y 825  $\text{cm}^{-1}$  se encuentran las señales características de estiramientos de los carbonos que forman el esqueleto del anillo aromático y las flexiones de los enlaces C-H aromáticos, respectivamente. Finalmente, en 1230  $\text{cm}^{-1}$  se localiza una señal característica de los estiramientos C-O de éteres aromáticos. La

Tabla 3.10 resume las principales señales identificadas en los productos.

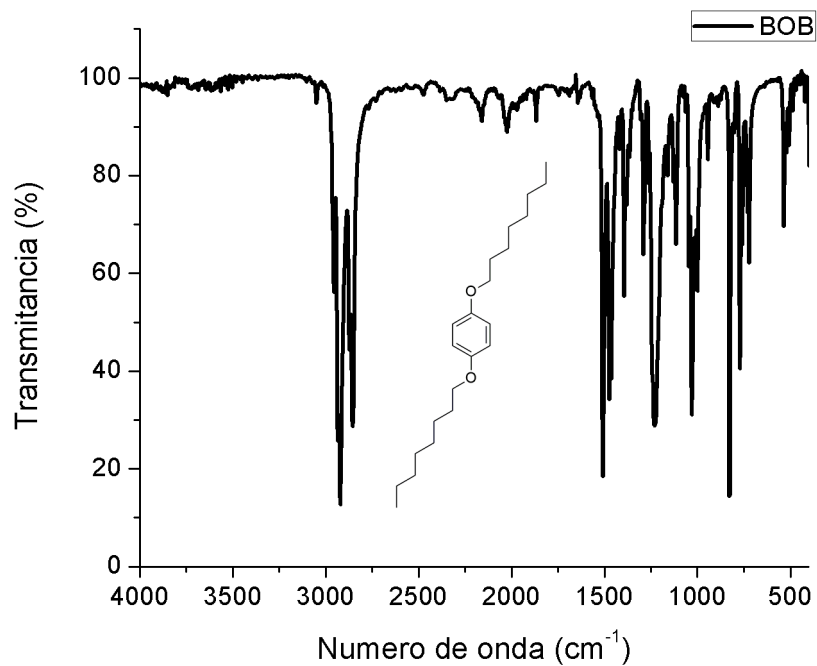


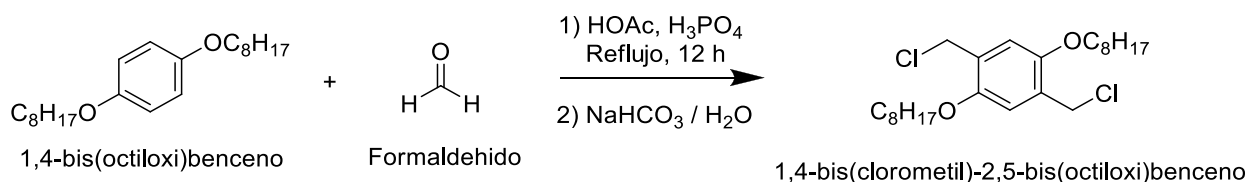
Figura 3.44. Espectro FT-IR de 1,4-bis(octiloxi)benceno.

Tabla 3.10 Principales señales de FT-IR identificadas en 1,4-bis(octiloxi)benceno.

Señal (cm <sup>-1</sup> )	Asignación
<b>2954</b>	C-H (metilo), estiramiento asimétrico
<b>2922</b>	C-H (metileno), estiramiento asimétrico
<b>2870</b>	C-H (metilo), estiramiento simétrico
<b>2851</b>	C-H (metileno), estiramiento asimétrico
<b>1508</b>	C-C=C (aromático), estiramiento
<b>1230</b>	C-O (aromático), estiramiento
<b>825</b>	C-H (aromático), disustituido <i>para</i> -

### 3.6.1.2 Síntesis de 1,4-bis(clorometil)-2,5-bis(octiloxi)benceno

Una vez obtenido el precursor BOB, este se sometió a una clorometilación siguiendo el procedimiento descrito por Grummit<sup>[76]</sup> utilizando formaldehído y ácido clorhídrico en un medio conformado por ácido acético y usando ácido fosfórico como catalizador, siguiendo el Esquema 3.3.



Esquema 3.3 Síntesis de 1,4-bis(clorometil)-2,5-bis(octiloxi)benceno.

El producto crudo se purificó en columna utilizando como eluente éter etílico y hexano en relación 1:1, resultando en cristales amarillos, los cuales fueron analizados mediante FT-IR, como se muestra en la Figura 3.45.

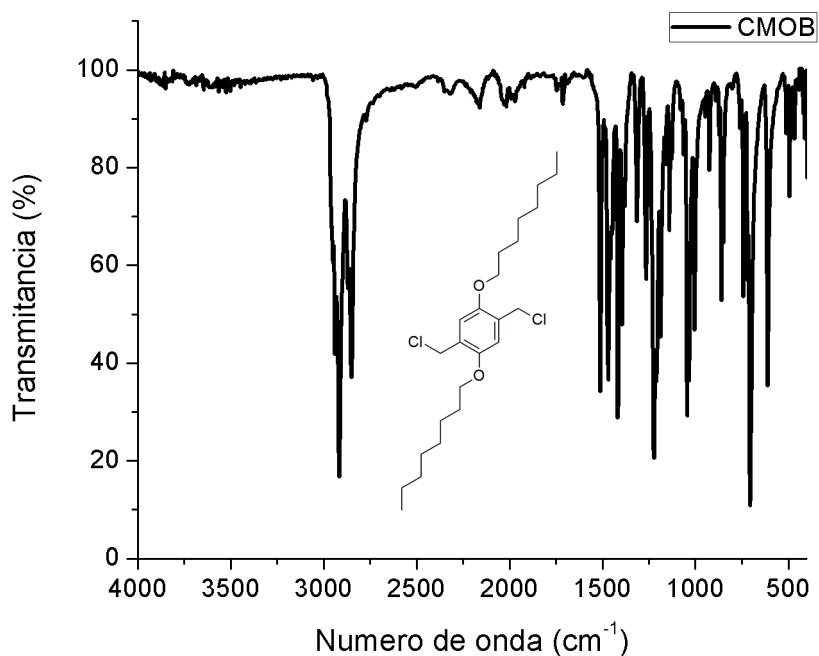


Figura 3.45 Espectro FT-IR de 1,4-bis(clorometil)-2,5-bis(octiloxi)benceno.

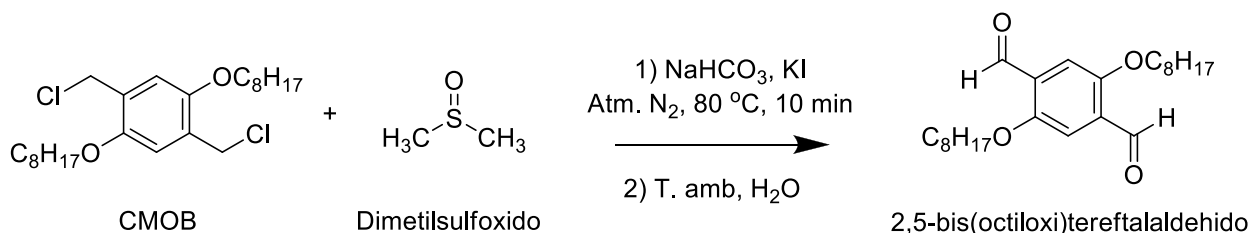
En espectro FT-IR se pueden apreciar señales similares a las observadas en el anterior precursor, como se indica en la Tabla 3.11. Sin embargo; se pueden apreciar tres diferencias significativas: el desplazamiento de la señal ubicada en  $825\text{ cm}^{-1}$  a  $704\text{ cm}^{-1}$ , atribuida a la flexión del enlace C-H en el anillo aromático, al igual que una reducción en su intensidad. Estos cambios se pueden explicar por la menor cantidad de protones aromáticos en la molécula resultante debido a la clorometilación, y una menor densidad de electrones en el enlace C-H debido a la electronegatividad de los átomos de cloro. Los otros cambios observados son la aparición de dos señales en  $704$  y  $611\text{ cm}^{-1}$ , ambas congruentes con el estiramiento de enlaces C-Cl, como los esperados en la molécula.

Tabla 3.11 Principales señales de FT-IR identificadas en 1,4-bis(clorometil)-2,5-bis(octiloxi)benceno

Señal (cm <sup>-1</sup> )	Asignación
2937	C-H (metilo), estiramiento asimétrico
2916	C-H (metileno), estiramiento asimétrico
2868	C-H (metilo), estiramiento simétrico
2850	C-H (metileno), estiramiento asimétrico
1512	C-C=C (aromático), estiramiento
1222	C-O (aromático), estiramiento
860	C-H (aromático)
704	C-Cl (estiramiento)
611	C-Cl (estiramiento)

### 3.6.1.3 Síntesis de 2,5-bis(octiloxi)tereftalaldehído

El producto anterior se hizo reaccionar con DMSO anhidro en presencia de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y KI como catalizador para obtener el 2,5-bis(octiloxi)tereftalaldehído, según el procedimiento ilustrado en Esquema 3.4.



Esquema 3.4. Síntesis de 2,5-bis(octiloxi)tereftalaldehído.

El producto obtenido se purificó mediante cromatografía en columna utilizando acetato de etilo y hexano en proporción 1:9 como eluyente, resultando en un producto en forma de cristales amarillos brillantes, el cual se caracterizó mediante FT-IR y se comparó con muestras comerciales del producto, como se observa en la Figura 3.46.

Según se aprecia, los espectros de ambas muestras coinciden entre sí, permitiendo aseverar que la ruta sintética resultó en el producto deseado. En la Tabla 3.12 se resumen las principales señales observadas en los espectros. Puede apreciarse la desaparición de las señales atribuidas al cloro y la aparición de un pico en  $1678\text{ cm}^{-1}$ , señal característica de los grupos carbonilos.

Tabla 3.12 Principales señales de FT-IR identificadas en 2,5-bis(octiloxi)tereftalaldehído.

Señal ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación
2945	C-H (metilo), estiramiento asimétrico
2914	C-H (metileno), estiramiento asimétrico
2868	C-H (metilo), estiramiento simétrico
2848	C-H (metileno), estiramiento asimétrico
1678	C=O (carbonilo), estiramiento
1489	C-C=C (aromático), estiramiento
1211	C-O (aromático), estiramiento
694	C-H (aromático), flexión fuera de plano

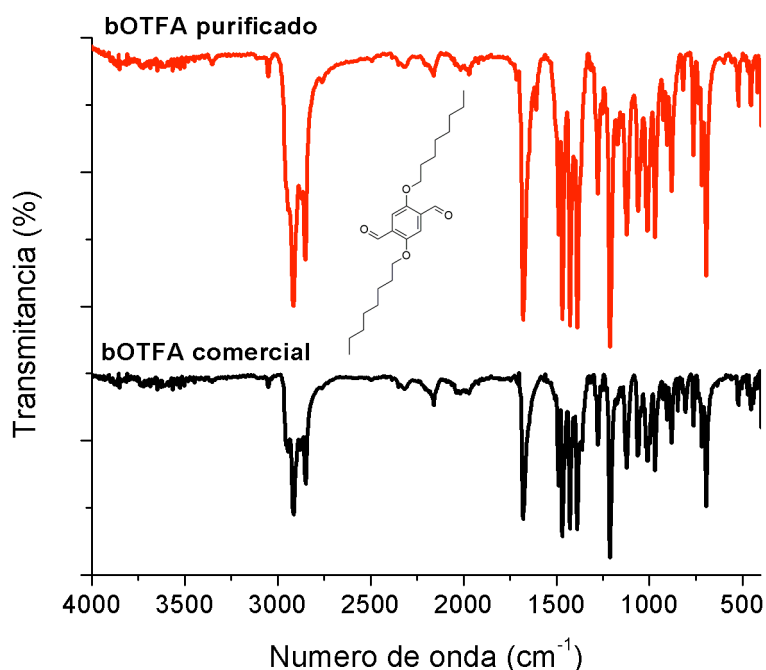


Figura 3.46. Espectro FT-IR de 2,5-bis(octiloxi)tereftalaldehído



### 3.6.2 Síntesis de polímeros conjugados por medio de la condensación de Claisen-Schmidt con cadenas laterales alcoólicas en el anillo aromático.

Una vez preparado el 2,5-bis(octiloxi)tereftalaldehído, se procedió a sintetizar los polímeros conjugados, utilizando la 2-dodecanona, la 2-undecanona, la ciclohexanona, y mezclas de hidroxiacetona y 1-clorooctano y de cloroacetona y n-dodecanol, resultando en resinas solubles en los solventes típicamente usados. La Tabla 3.13 resume los nombres, reactivos y apariencia de los productos obtenidos.

Tabla 3.13. Productos obtenidos a mediante la reacción de Claisen-Schmidt de bOTFA con distintas cetonas.

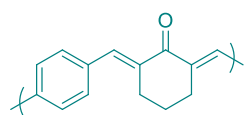
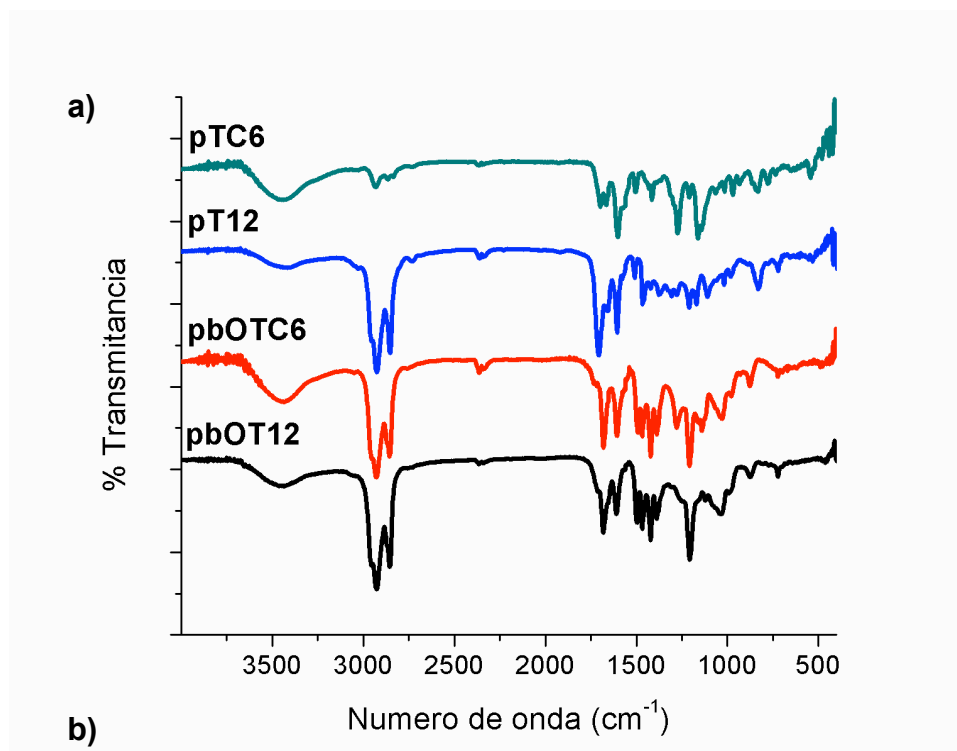
Nomenclatura	Cetona	Apariencia
<b>pbOT12</b>	2-dodecanona	Resina ocre
<b>pbOT11</b>	2-undecanona	Resina ocre
<b>pbOTC6</b>	Ciclohexanona	Resina naranja
<b>pbOT03OR8</b>	Hidroxiacetona + 1-clorooctano	Cristales amarillos
<b>pbOT03OR12</b>	Cloroacetona + n-dodecanol	Resina rojo oscuro

Productos selectos se caracterizaron estructuralmente mediante FT-IR y NMR  $^1\text{H}$ ; mientras que sus pesos moleculares fueron determinados mediante GPC. Adicionalmente, las propiedades optoelectrónicas se estudiaron mediante espectroscopia UV-Vis y de PL.

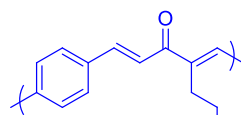
#### 3.6.2.1 Caracterización Estructural

En la Figura 3.47 se presentan los espectros FT-IR de algunos de los productos obtenidos, junto con las muestras pTC6 y pT12 para fines comparativos. En la

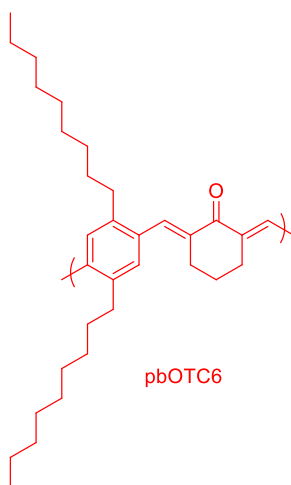
Tabla 3.14 se presentan los principales picos observados, junto con sus asignaciones.



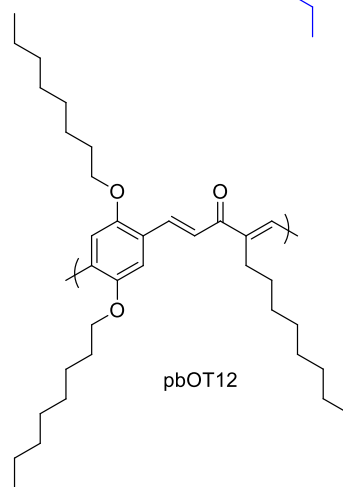
pTC6



pT12



pbOTC6



pbOT12

Figura 3.47 a) Espectros FT-IR de polímeros conjugados con cadenas laterales alcoxílicas en anillos aromáticos. b) Estructuras predichas de los productos obtenidos.

Cabe resaltar la aparición de una señal en  $1209\text{ cm}^{-1}$  característica de los éteres aromáticos, al igual que el desplazamiento de la señal del carbonilo ( $1700\text{ cm}^{-1}$ ) a valores de longitud de onda más bajos, lo cual puede deberse a la conjugación de los grupos carbonilo con el resto de la cadena.

Tabla 3.14. Principales señales de FT-IR identificadas en polímeros conjugados obtenidos con bOTFA y TFA (para fines comparativos).

<b>pTC6 (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>pT12 (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>pbOTC6 (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>pbOT12 (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>Asignación</b>
-	2954	2954	2954	C-H (metilo), estiramiento asimétrico
2931	2925	2927	2925	C-H (metileno), estiramiento asimétrico
2863	2867	2869	2869	C-H (metileno), estiramiento simétrico
	2854	2856	2856	C-H (metilo), estiramiento simétrico
1699	1706	1681	1681	C=O (carbonilo), estiramiento
1656	1658	1654	1652	C=C (conjugado), estiramiento
1602	1604	1600	1600	C=C (aromático), estiramiento anillo
1504	1508	1492	1496	C=C (aromático), estiramiento anillo
-	1465	1467	1467	C-H (metilo), flexión
1413	1421	1421	1421	C-H (vinilo), flexión
-	-	1209	1209	Ar-O-C, estiramiento.
831	829	875	871	C-H (aromático), flexión

Posteriormente, ambas muestras se caracterizaron mediante NMR de protón, mostrándose los espectros obtenidos para pbOT12 y pbOTC6 en la Figura 3.48 y Figura 3.49, respectivamente.

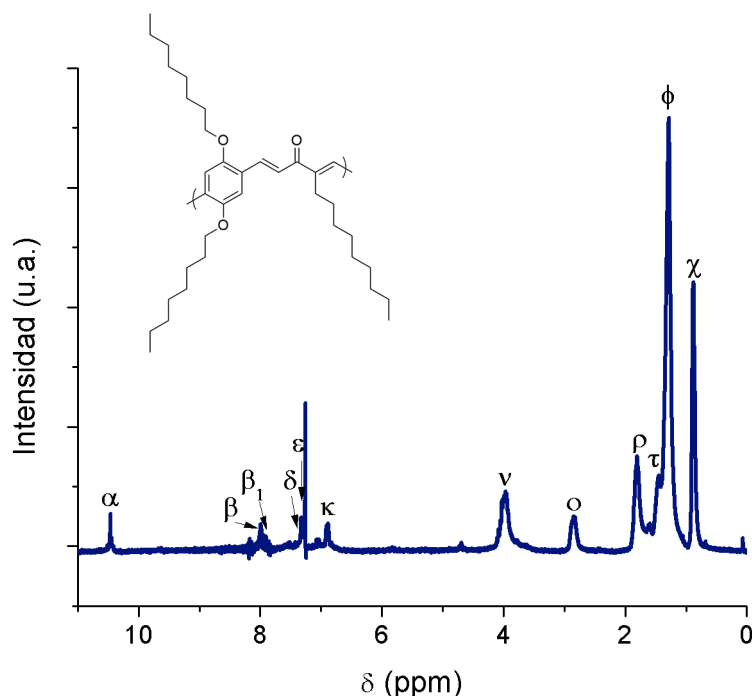


Figura 3.48. Espectro NMR  $^1\text{H}$  de pbOT12

En la Figura 3.48 se pueden observar las señales características de la muestra pbOT11, entre las cuales se destacan un singulete en 10.4 ppm, característico de los protones aldehídicos; indicando que las cadenas poliméricas tienen terminaciones aldehídicas. En la región comprendida entre 6.8 y 8.2 ppm se pueden distinguir varias señales, entre las cuales se destacan el singulete en 7.98 ppm, asignado a protones de anillo aromático en terminación de cadena; otro singulete en 7.25 ppm, asignado a los protones del anillo aromático al interior de la cadena, dos señales en 7.90 y 7.32 ppm, asignadas a distintas isomerías de protones olefínicos, un doblete en 7.07 ppm cuya constante  $J = 16$  Hz, congruente con protones olefínicos en configuración *trans* y un triplete en 6.88 ppm, con valor de  $J = 8$  Hz, indicando un protones olefínicos en configuración *cis*.

Asimismo, en la región de protones alifáticos se puede observar un multiplete en 4.00 ppm, región donde se ubican los protones de metilenos unidos a éteres aromáticos ( $\phi\text{-O-CH}_2\text{-}$ ); mientras que en 2.85 ppm se encuentra

una señal ancha, atribuida a los metilenos de la cadena lateral alcoxílica en posición  $\beta$ .

Finalmente, en la región de los protones alifáticos, se pueden observar las señales previamente atribuidas de 1.80 ppm ( $\nu$ , protones metilénicos del carbono  $\beta$  al carbonilo al interior de la cadena polimérica), 1.67 ppm (protones metilénicos a mayor distancia del grupo éter), 1.44 y 1.28 ppm ( $\rho, \tau$ , protones metilénicos de la cadena lateral) y 0.87 ppm ( $\chi$ , protones metílicos en el extremo de la cadena lateral).

De similar manera, el espectro obtenido de pbOTC6, mostrado en la Figura 3.49, presenta señales muy similares, incluyendo un pico en 10.44 ppm para protones aldehídicos, un conjunto de señales entre 6.8 y 7.2 ppm característico de protones aromáticos y olefínicos, dos señales en 3.98 y 2.65 ppm de los protones próximos a la funcionalidad éter y señales en 1.78, 1.67, 1.45, 1.25 y 0.87 ppm atribuidos previamente a protones de las cadenas alifáticas de la cetona y los grupos metilenos más alejados del grupo éter.

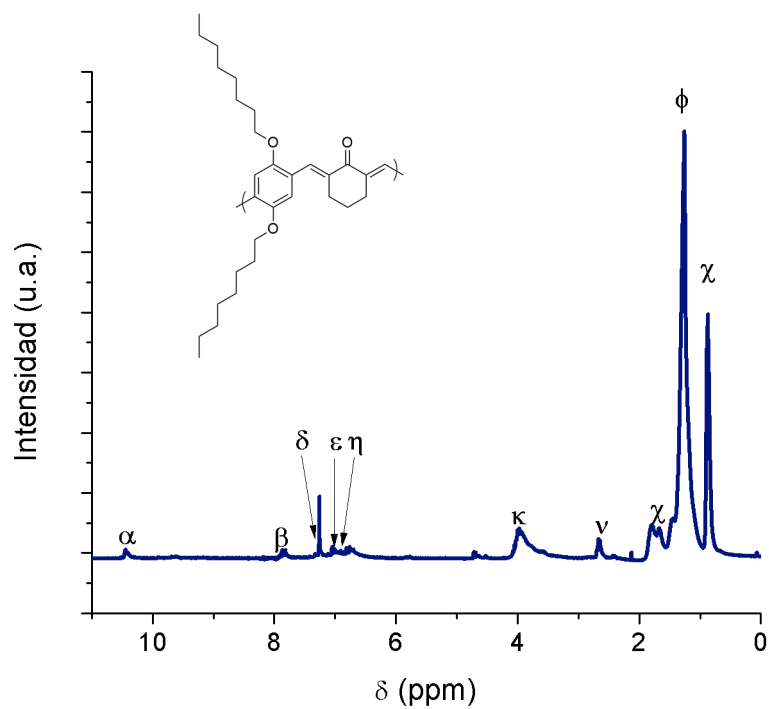


Figura 3.49. Espectro NMR  $^1\text{H}$  de pbOTC6.

Posteriormente, se analizó la distribución de pesos moleculares de los productos mediante GPC, mostrándose los cromatogramas en las Figura 3.50 y Figura 3.51 para pbOT12 y pbOTC6, respectivamente.

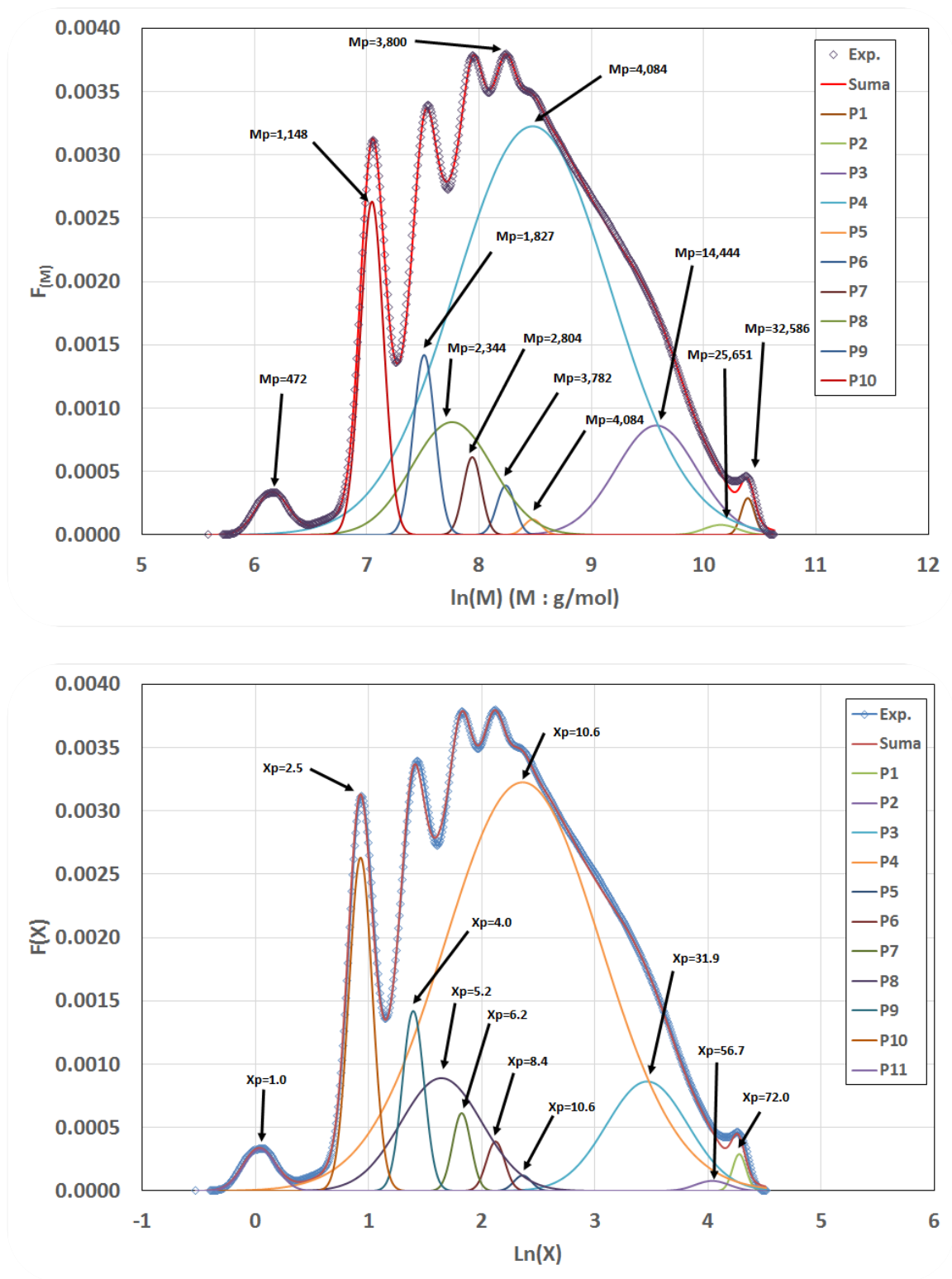


Figura 3.50. Cromatograma de pbOT12. a) Peso molecular en número (Mn) y b) Grado de polimerización (Xn).



En el caso del cromatograma obtenido de pbOT12 (Figura 3.50), puede apreciarse una distribución bimodal alrededor de dos principales picos; sin embargo, al momento de realizar la deconvolución del cromatograma, se puede apreciar que la mayor parte de las cadenas (64.8 %) corresponden a un peso molecular de 4084 g/mol, correspondiente a un grado de polimerización de 10.6 unidades, tomando como peso de la unidad repetitiva 472 g/mol. Por otro lado, también se pueden apreciar contribuciones notables de pesos moleculares de 2344 y 14444 g/mol, correspondientes a 4 y 32 unidades repetitivas (9.1 y 9.3 %, respectivamente). En cambio, la segunda señal corresponde a un único pico de 1148 g/mol, correspondiente a 2.5 unidades repetitivas (7.9%).

La deconvolución del cromatograma se resume en la Tabla 3.15.

Tabla 3.15. Deconvolución del cromatograma de pbOT12 en picos constituyentes.

	<b>Mp</b>	<b>Mn</b>	<b>Mw</b>	<b>MWD</b>	<b>Xp</b>	<b>Xn</b>	<b>Xw</b>	<b>F(P)</b>
<b>P1</b>	32,586	32,644	32,761	1.004	72.0	72.1	72.4	0.005
<b>P2</b>	25,651	25,929	26,508	1.022	56.7	57.3	58.6	0.003
<b>P3</b>	14,444	15,355	17,379	1.132	31.9	33.9	38.4	0.091
<b>P4</b>	4,804	6,049	9,455	1.563	10.6	13.4	20.9	0.648
<b>P5</b>	4,804	4,819	4,848	1.006	10.6	10.6	10.7	0.003
<b>P6</b>	3,782	3,794	3,819	1.007	8.4	8.4	8.4	0.009
<b>P7</b>	2,804	2,813	2,832	1.007	6.2	8.4	8.4	0.015
<b>P8</b>	2,344	2,499	2,843	1.138	5.2	6.2	6.3	0.093
<b>P9</b>	1,827	1,836	1,852	1.009	4.0	5.5	6.3	0.040
<b>P10</b>	1,148	1,154	1,166	1.011	2.5	4.1	4.1	0.079
<b>P11</b>	472	476	486	1.021	1.0	2.5	2.6	0.014
<b>Total</b>	3,800	6,060	11,597	1.914	8.4	13.4	25.6	1.000

En cambio, el cromatograma resultante de pbOTC6 (Figura 3.51) contrasta debido a los menores pesos moleculares promedio obtenidos. Al momento de realizar la deconvolución, se obtiene que la mayor contribución del

material corresponde a 2234 g/mol, correspondiente a 4.1 unidades repetitivas (62.6 %), tomando como peso de la unidad repetitiva 541 g/mol. Con algunas contribuciones significativas adicionales de 4015 y 6797 g/mol, correspondientes a 7.5 y 12.6 unidades repetitivas, respectivamente (7.5 y 12.5 %, respectivamente), como puede apreciarse en la Tabla 3.16.

Tabla 3.16. Deconvolución del cromatograma de pbOTC6 en picos constituyentes.

	<b>Mp</b>	<b>Mn</b>	<b>Mw</b>	<b>MWD</b>	<b>Xp</b>	<b>Xn</b>	<b>Xw</b>	<b>F(P)</b>
<b>P1</b>	26,589	26,848	27,399	1.021	49.3	49.8	50.8	0.004
<b>P2</b>	13,769	14,396	15,737	1.093	25.6	26.7	29.2	0.047
<b>P3</b>	6,797	7,108	7,773	1.094	12.6	13.2	14.4	0.125
<b>P4</b>	4,015	4,138	4,394	1.062	7.5	7.7	8.2	0.075
<b>P5</b>	2,705	2,708	2,715	1.002	5.0	5.0	5.0	0.001
<b>P6</b>	2,234	2,505	3,150	1.257	4.1	4.6	5.8	0.626
<b>P7</b>	1,912	1,918	1,930	1.006	3.5	4.6	5.8	0.004
<b>P8</b>	1,598	1,610	1,633	1.014	3.0	3.6	3.6	0.031
<b>P9</b>	1,150	1,155	1,166	1.009	2.1	3.0	3.0	0.054
<b>P10</b>	757	759	764	1.007	1.4	2.1	2.2	0.017
<b>P11</b>	495	498	503	1.012	0.9	1.4	1.4	0.006
<b>P12</b>	416	421	424	1.007	0.8	0.8	0.8	0.009
<b>Total</b>	1,859	3,705	7,342	1.982	3.4	6.9	13.6	1

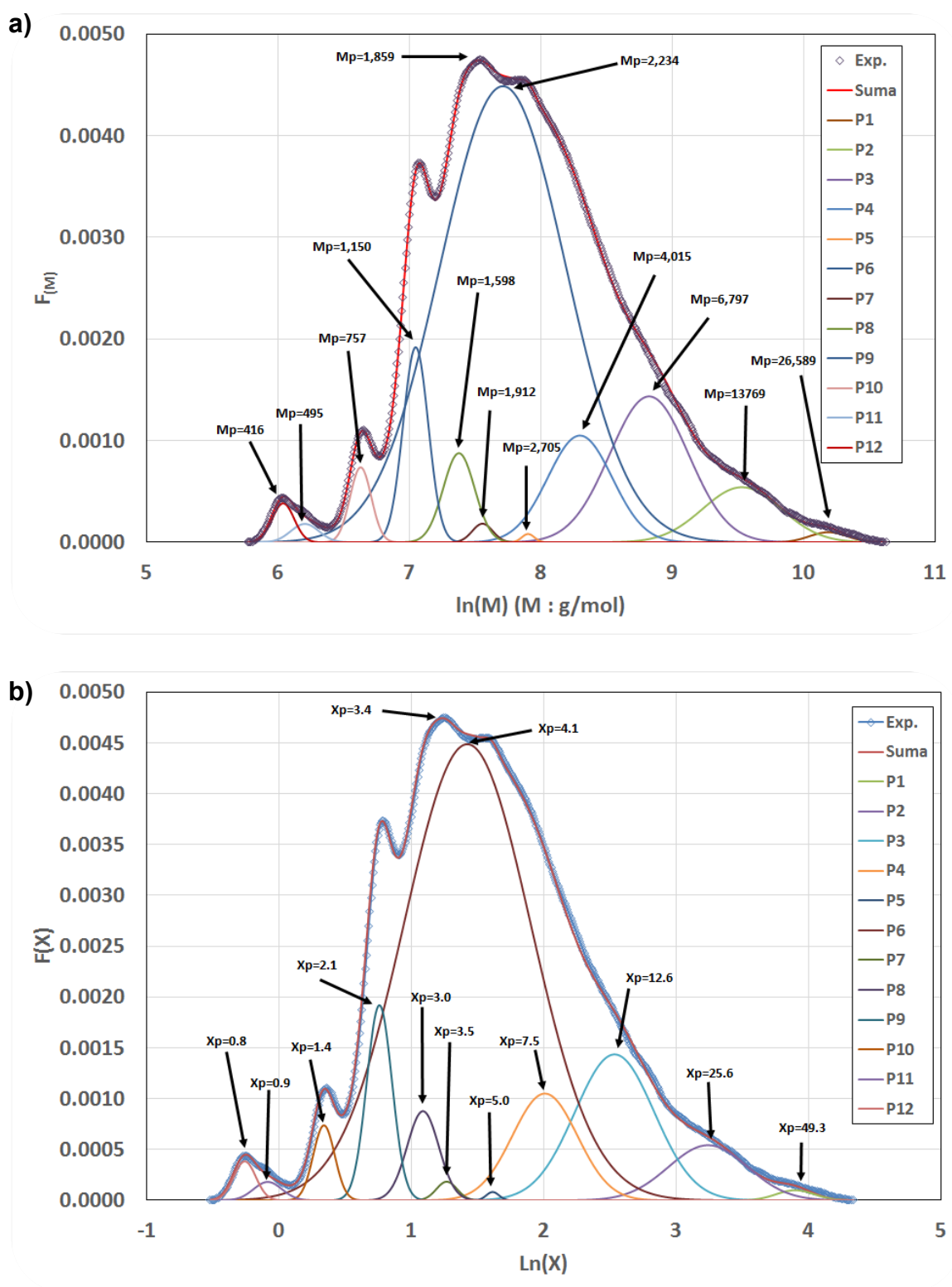


Figura 3.51. Cromatograma de pbOTC6. a) Peso molecular en número ( $M_n$ ) y b) Grado de polimerización ( $X_n$ )

Este comportamiento se puede explicar por el mayor impedimento estérico ocasionado por el anillo de la cetona, el cual limita la movilidad de la molécula, dificultando la reacción comparado con pbOT12.

### 3.6.2.2 Propiedades Optoelectrónicas

Una vez hecha la caracterización estructural de los compuestos, se estudiaron las propiedades ópticas de los materiales obtenidos mediante espectroscopia UV-Vis en disolución al 0.01 mg / mL en THF, como se puede apreciar en la Figura 3.52, la Figura 3.53 y la Figura 3.54 para pbOT12, pbOT11 y pbOTC6, respectivamente.

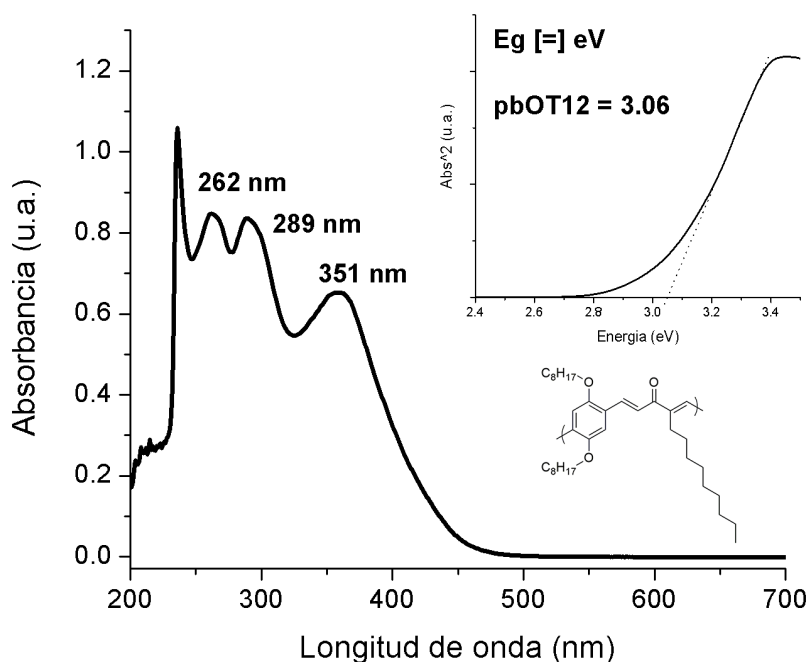


Figura 3.52. Espectro UV-Vis de pbOT12 en THF al 0.01 mg / mL.

Inserto: Determinación del band gap óptico de la muestra.

En el espectro correspondiente a pbOT12 se pueden apreciar como la muestra comienza a absorber a partir de 450 nm, aproximadamente, resultando en tres picos centrados en 351, 289 y 262 nm, y el comienzo de un cuarto que se ve interrumpido por la ventana de transparencia del solvente. A partir del espectro obtenido, se determinó el band gap óptico de la muestra, siendo este de 3.06 eV, menor que el del polímero equivalente obtenido sin las cadenas alcoxílicas laterales (pT12: 3.68 eV), lo cual puede deberse a una mayor longitud efectiva de conjugación o al efecto de los oxígenos de los grupos éter actuando como donadores de electrones y facilitando transiciones electrónicas.

Por otro lado, el espectro de pbOT11 absorbe a partir de 450 nm, con tres máximos: dos ubicados en 354 y 296 nm, y un tercero debajo de la ventana de transparencia del solvente. El band gap óptico determinado fue de 3.17 eV, ligeramente más alto que el de pbOT12; posiblemente debido a una menor longitud de cadena lateral, comparado con este.

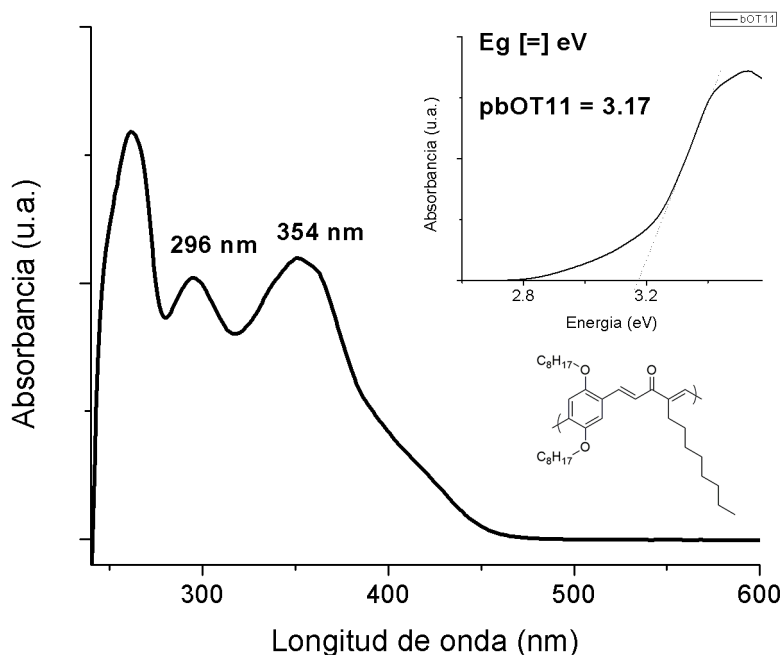


Figura 3.53. Espectro UV-Vis de pbOT11 en THF a 0.01 mg / mL.

Inserto: Determinación del band gap óptico de la muestra.

Por su parte, el espectro correspondiente a pbOTC6 muestra una forma semejante, comenzando a absorber a partir de 500 nm, aproximadamente; resultando en dos picos claramente definidos en 415 y 274 nm, aun así, es posible apreciar una señal traslapada con el primero y el comienzo de un cuarto pico por debajo de la ventana de transparencia del solvente. Del mismo modo que con pbOT12, se determinó el band gap óptico de la muestra, siendo este de 2.58 eV. Debido a que la muestra equivalente, pTC6, no fue soluble en THF, no es posible comparar su  $E_g$  con ella.

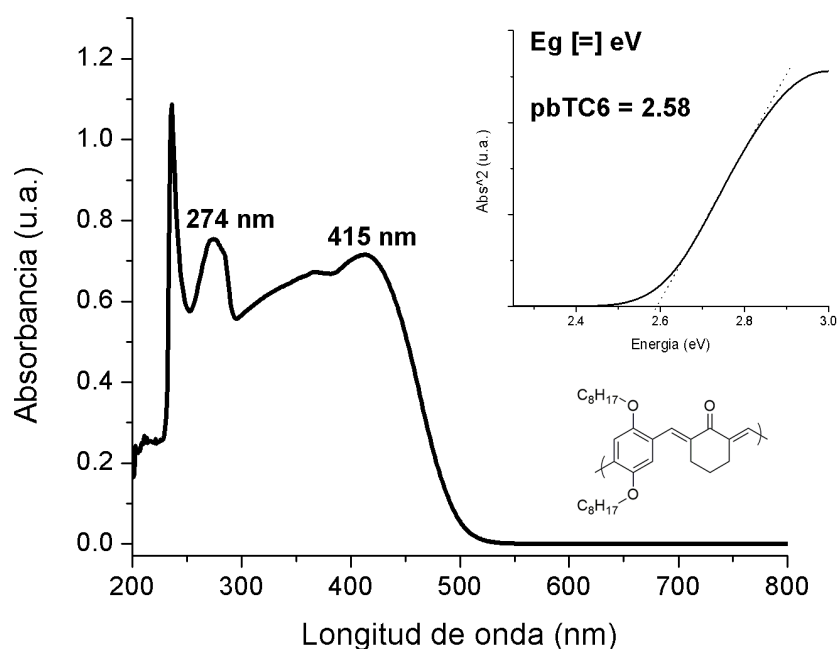


Figura 3.54. Espectro UV-Vis de pbOTC6 en THF a 0.01 mg / mL.

Inserto: Determinación del band gap óptico de la muestra.

El espectro de la muestra pbOT03OR8 se presenta en la Figura 3.55. Para esta muestra, la absorción comienza por debajo de 450 nm, alcanzando un máximo de absorción en 354 nm, con un pequeño hombro ubicado en 409 nm y un pico adicional por debajo de la ventana de transparencia del solvente. A partir de este espectro se determinó el band gap óptico de la muestra, cuyo

valor fue de 2.89 eV, mostrando una reducción comparado con el equivalente obtenido utilizando TFA (pT03OR8), cuyo  $E_g$  fue de 3.54 eV.

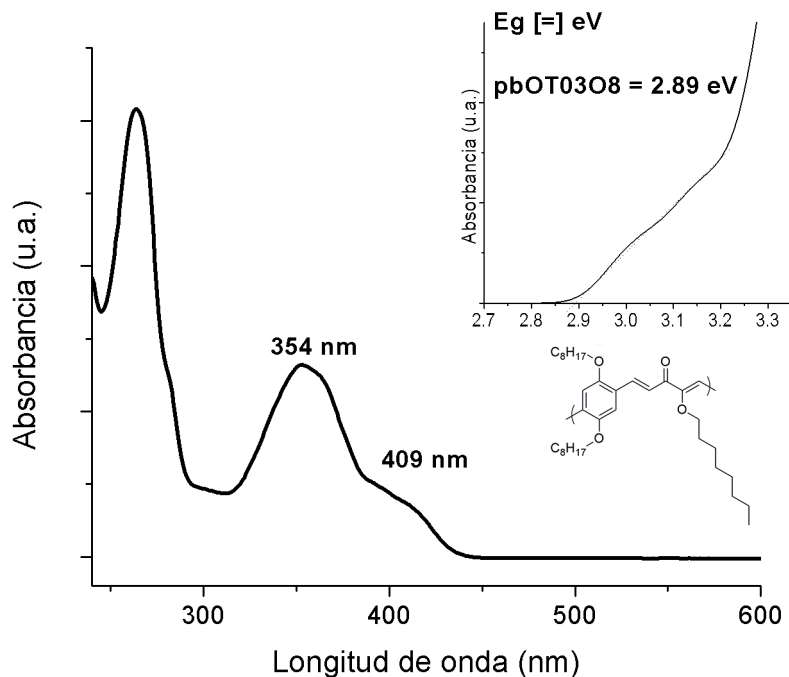


Figura 3.55. Espectro UV-Vis de pbOT03OR8 en THF a 0.01 mg / mL.

Inserto: Determinación del band gap óptico de la muestra.

En cambio, el espectro de la muestra pbOT03OR12, mostrado en la Figura 3.56, presenta un pico principal en 365 nm, con un hombro en 389 nm y un pico adicional que se ubica debajo de la ventana de transparencia del solvente. A partir de este espectro se determinó el band gap óptico de la muestra, cuyo valor fue de 2.57 eV, comparado con 3.22 eV del producto equivalente obtenido con TFA.

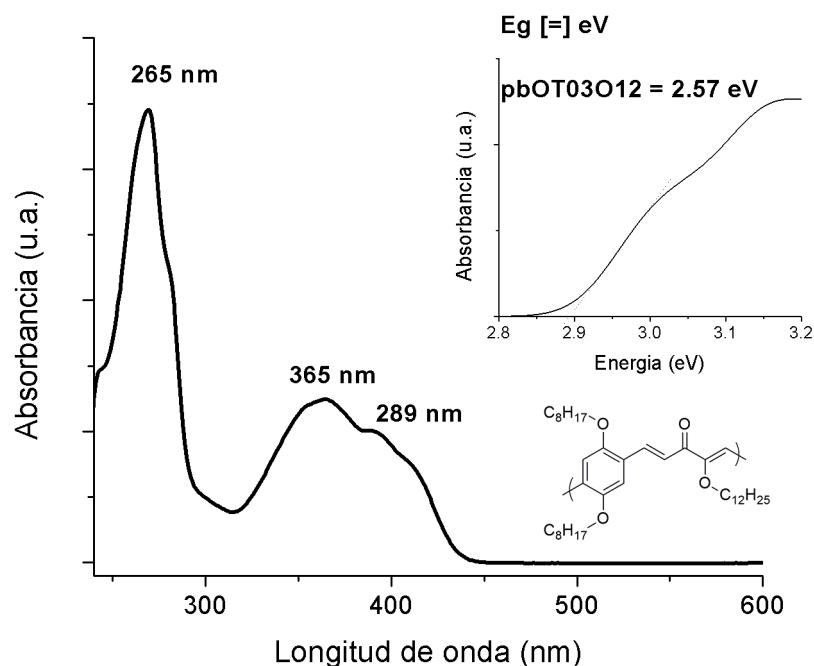


Figura 3.56. Espectro UV-Vis de pbOT03OR12 en THF a 0.01 mg / mL.

Inserto: Determinación del band gap óptico de la muestra.

También se obtuvieron los espectros de excitación y emisión máxima de los materiales obtenidos, mostrándose éstos en la Figura 3.57 a la Figura 3.61 para las distintas muestras.

En el patrón de excitación de pbOT12 (Figura 3.57) pueden observarse una serie de picos en 323 y 409 nm; mientras que en el de emisión se aprecia un solo máximo en 481 nm, resultando en un desplazamiento de Stokes de 72 nm. Al comparar con los máximos de emisión y excitación del polímero equivalente sin cadenas laterales alcoólicas (pT12), puede apreciarse un desplazamiento a longitudes de onda más cortas: 466 y 521 nm para excitación y emisión, respectivamente.



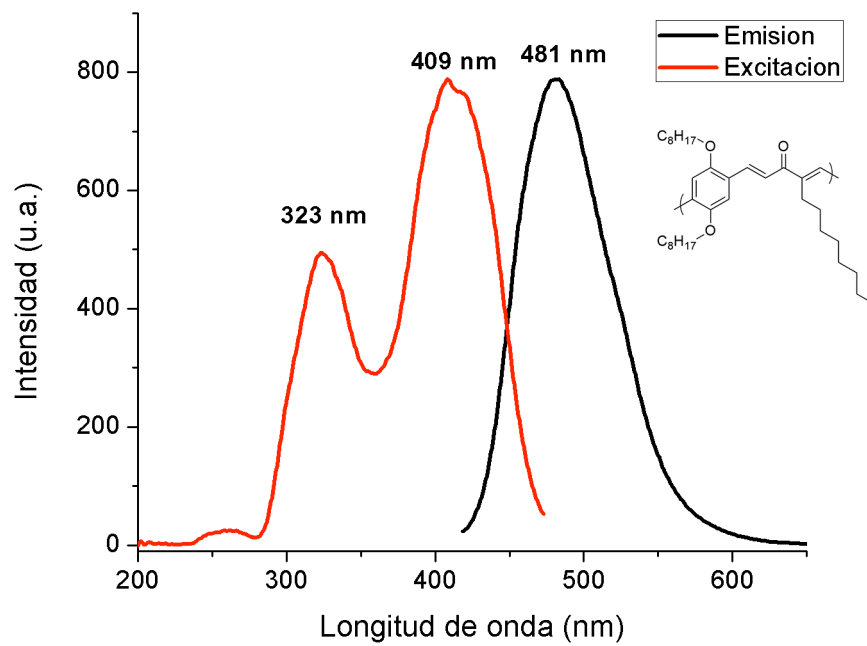


Figura 3.57. Espectro de PL de pbOT12 en THF a 0.01 mg / mL.

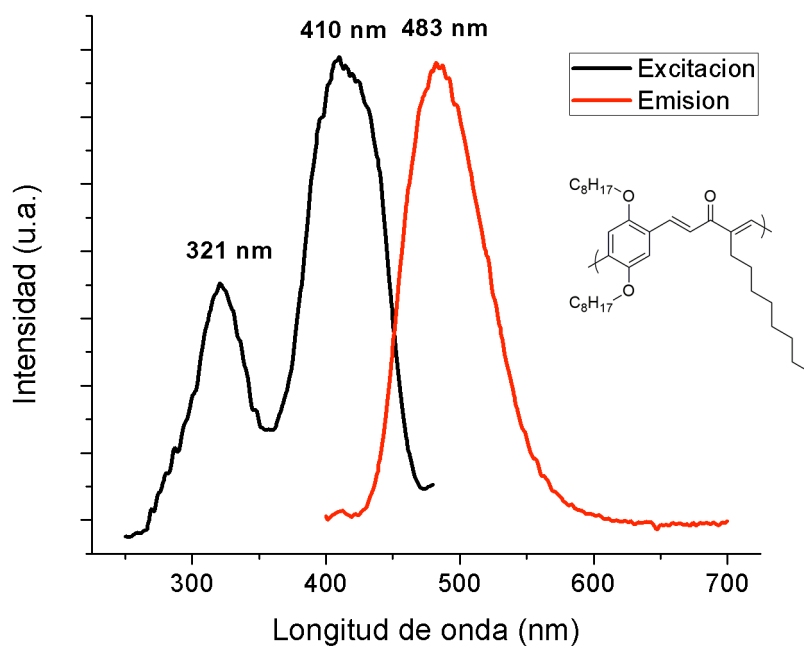


Figura 3.58. Espectro de PL de pbOT11 en THF a 0.01 mg / mL.

En el caso de pbOT11 (Figura 3.58), el espectro es muy similar al de pbOT12, con dos picos en el espectro de excitación localizados en 410 y 321 nm y un máximo de emisión ubicado en 483 nm; virtualmente igual al caso de pbOT12.

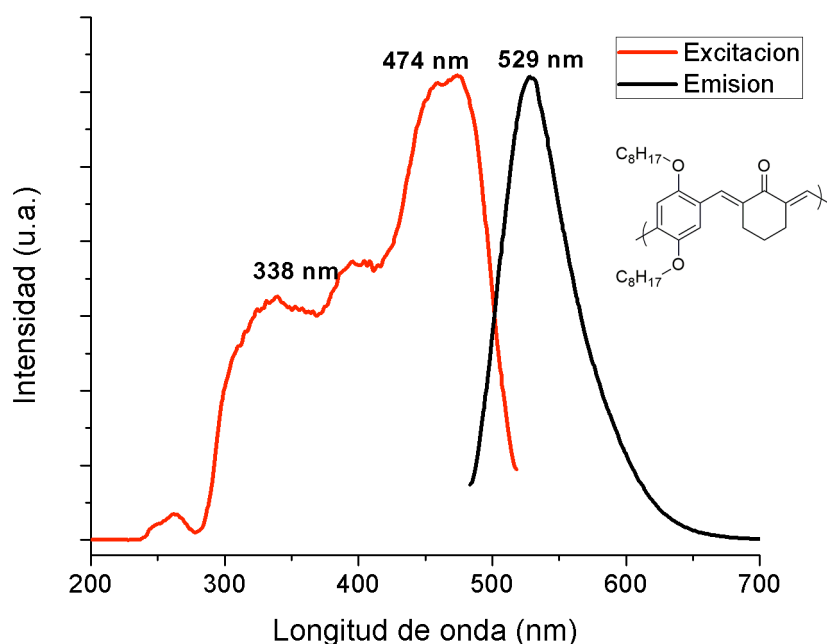


Figura 3.59. Espectro PL de pbOTC6 en THF a 0.01 mg / mL.

Para el caso de pbOTC6 (Figura 3.59), los máximos de excitación y emisión se encuentran desplazados con respecto a los de pbOT12, estando éstos localizados en 474 y 529 nm, respectivamente. Adicionalmente, se pueden apreciar señales adicionales en el espectro de excitación a 338 y 409 nm; mientras que para el de emisión este consiste en una única señal. El desplazamiento de Stokes para esta muestra fue de 55 nm.

Es de interés observar que esta muestra presentó los máximos, tanto de emisión como de excitación, a longitudes de onda más largas que las demás muestras. Debido a que las cadenas obtenidas fueron de menor longitud que las de pbOT12, y ambas tienen grupos alcóxílicos laterales en la misma región,

no es posible atribuir estas diferencias a una mayor longitud de cadena o la ubicación de los grupos laterales. Sin embargo, considerando la geometría de la cetona y la dificultad de los enlaces para moverse libremente debido al ciclo, es posible que esto favorezca la formación de una configuración del doble enlace sobre el otro, lo cual podría facilitar el tránsito de los electrones a lo largo de la cadena lateral.<sup>[83]</sup> Lo anterior se ve reforzado por la menor intensidad de la señal ubicada en 6.90 ppm en el espectro de NMR de la muestra, donde se esperarían los protones olefínicos en configuración *cis*.

En el caso del desplazamiento de pbOT12 a longitudes de onda más cortas, esto podría deberse al desorden introducido por la variedad de configuraciones de los dobles enlaces, que dificulten el tránsito de electrones.

Por su parte, para los materiales con cadenas laterales alcoxílicas en las cetonas, mostraron en sus patrones un comportamiento similar al de los materiales con cadenas laterales alifáticas.

La muestra pbOT03OR8 (Figura 3.60) presentó máximo de excitación en 395 nm, con un segundo pico de menor intensidad en 285 nm, y un máximo de excitación en 450 nm. Comparado con los máximos obtenidos para pT03OR8 (excitación: 436 nm y emisión: 506 nm), se aprecia un desplazamiento a longitudes de onda más cortas, al igual que en el caso de pbOT12.

Lo anterior se manifiesta también en el caso de la muestra pbOT03OR12, cuyo espectro se muestra en la Figura 3.61. Los máximos de excitación y de emisión se encuentran ubicados en 401 y 452 nm, respectivamente; mientras que en el caso de pT03OR12, el producto obtenido de TFA, estos se ubican en 464 nm y 527 nm, respectivamente.

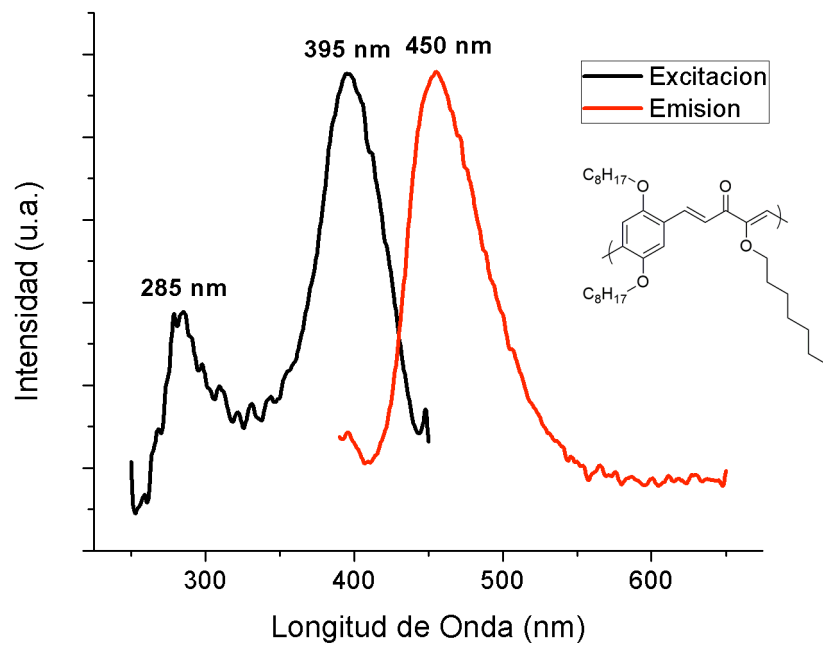


Figura 3.60. Espectro PL de pbOT03OR8 en THF a 0.01 mg / mL.

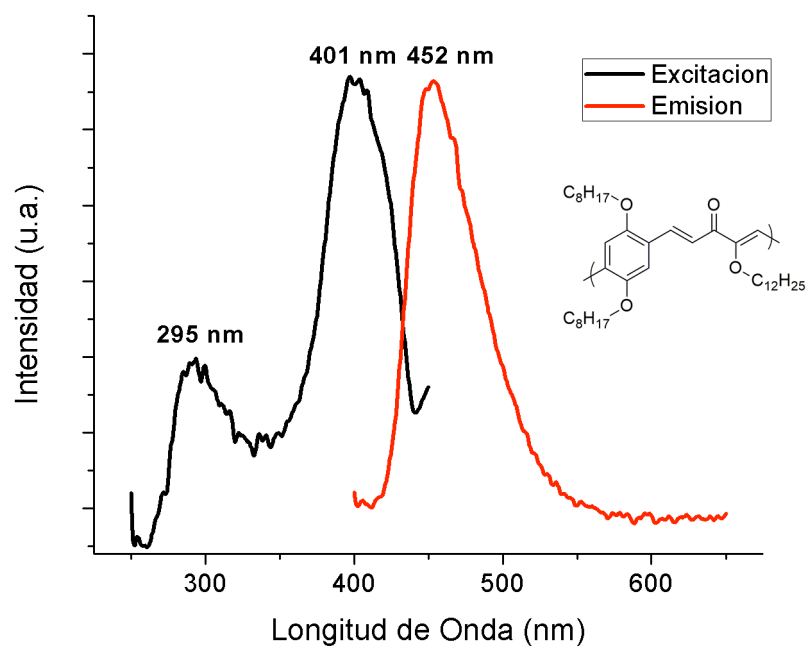


Figura 3.61. Espectro PL de pbOT03OR12 en THF a 0.01 mg / mL.

Más aún, para todas las muestras, se determinó la eficiencia cuántica (QY), definida como la relación entre los fotones emitidos por la cantidad de fotones absorbidos, dando una idea de la eficiencia de emisión de las muestras. Para tal fin, se utilizó la siguiente formula (Esquema 3.5); usando una muestra de referencia para obtener el valor.

$$\Phi_X = \Phi_{ST} \left( \frac{\text{Grad}_X}{\text{Grad}_{ST}} \right) \left( \frac{\eta_X^2}{\eta_{ST}^2} \right)$$

Esquema 3.5. Fórmula utilizada para la determinación de eficiencia cuántica

Las muestras solubles obtenidas hasta ahora no han dado valores de eficiencia cuántica significativos debido a su pobre absorción; sin embargo, las presentes muestras mostraron una actividad cuantificable (ver Anexo I); los valores obtenidos se resumen en la Tabla 3.17. En todos los casos, se utilizó sulfato de quinina (QS) en ácido sulfúrico al 0.1 N. como estándar de referencia.

Como puede apreciarse, las muestras con cadena lateral alcoólica en la cetona muestran una menor eficiencia cuántica, posiblemente debido a una menor longitud de cadena, debido a que las cadenas laterales son más grandes, pudiendo resultar en un impedimento estérico durante la polimerización.

Tabla 3.17. Valores de eficiencia cuántica para materiales obtenidos con bOTFA y diversas cetonas.

<b>Muestra</b>	<b>Eficiencia Cuántica (%)</b>
<b>pbOT12</b>	5.10
<b>pbOT11</b>	1.48
<b>pbOTC6</b>	0.93
<b>pbOT03OR8</b>	0.17
<b>pbOT03OR12</b>	0.71

### 3.7 Modificación de polímeros conjugados modificados mediante la reacción de Wittig

Una vez obtenidos los polímeros conjugados, se procedió a realizar la modificación de los mismos mediante distintas reacciones con la finalidad de eliminar el grupo carbonilo y sustituirlo por funcionalidades que puedan aportar a la conjugación con la finalidad de observar cambios en los perfiles de emisión de los materiales obtenidos.

#### 3.7.1 Preparación de iluros de fosfonio estabilizados.

La primer modificación realizada, fue la sustitución de los grupos carbonilo por dobles enlace C=C unidos a grupos aromáticos mediante la reacción de Wittig. Para tal fin, se prepararon diversos iluros de fosfonio como precursores de la reacción mediante la reacción de trifenilfosfina con el correspondiente haluro. En todos los casos se utilizaron haluros aromáticos para obtener iluros estabilizados que pudieran ser almacenados. Los productos obtenidos de estas reacciones fueron polvos blancos solubles en solventes polares (etanol, metanol, cloroformo), mas no en solventes no polares (tolueno, hexano). La nomenclatura utilizada para los productos obtenidos se resume en la

Tabla 3.18.

Tabla 3.18. Iluros de fosfonio estabilizados preparados.

Haluro aromático	Nomenclatura
Cloruro de bencilo	TPP-Bn
1-clorometilnaftaleno	TPP-Nf1
2-clorometilnaftaleno	TPP-Nf2

Inicialmente, se siguió el procedimiento descrito en [78]; sin embargo, se optó por modificar el solvente empleado con la finalidad de reducir la temperatura de reflujo, sustituyendo así la dimetilformaamida (DMF) por tolueno.

Se analizó el efecto de la sustitución del solvente mediante FT-IR (Figura 3.62) en el caso de TPP-Bn. Como puede apreciarse, no hay un cambio significativo en las bandas de absorción de ambos productos. En ambas pueden apreciarse las principales señales esperadas, comenzando por una señal marcada por debajo de  $3200\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a los estiramientos C-H de los anillos aromáticos, las señales en  $2950\text{ cm}^{-1}$  y  $2850\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a C-H del metileno unido al anillo aromático del cloruro de bencilo, estiramientos C-C en  $1600\text{ cm}^{-1}$ , un marcado pico en  $1400\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a deformaciones del enlace P-CH<sub>n</sub> asimétricas, seguido de uno a  $1120\text{ cm}^{-1}$  atribuido a deformaciones de los enlaces P-Ar y a  $780\text{ cm}^{-1}$  ocasionado por estiramientos de enlaces P-C.

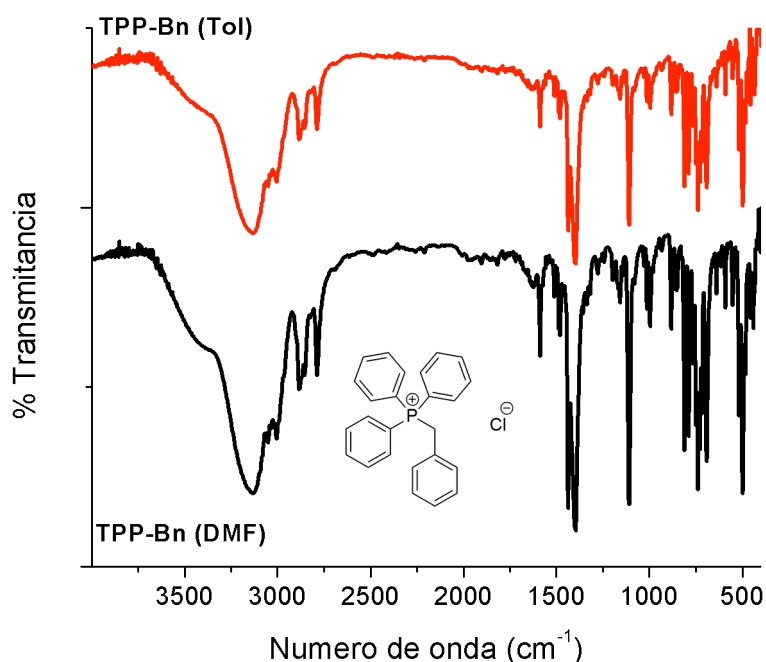


Figura 3.62. Espectro FT-IR de cloruro de benciltrifenilfosfonio.

Adicionalmente, esta muestra se estudió mediante NMR  $^1\text{H}$  para determinar la estructura del compuesto obtenido (Figura 3.62). En el espectro resultante, se puede observar la presencia de dos grupos de señales entre 7 y 8 ppm, el primero centrado en 7.1 ppm y el segundo en 7.6. Además, se encuentra un doblete centrado en 5.4 ppm, con un valor de  $J = 12$  Hz, correspondiente a protones metilénicos diastereotópicos, y asignado a protones del metileno del sustituyente bencílico sobre el fósforo. Partiendo de la integración de las distintas señales, se tiene una relación 15:5:2 entre los tres grupos de señales, permitiendo asignarlas a los protones aromáticos de los tres grupos fenilo directamente enlazados al anillo, los protones del anillo bencílico y los protones del grupo metileno, respectivamente.

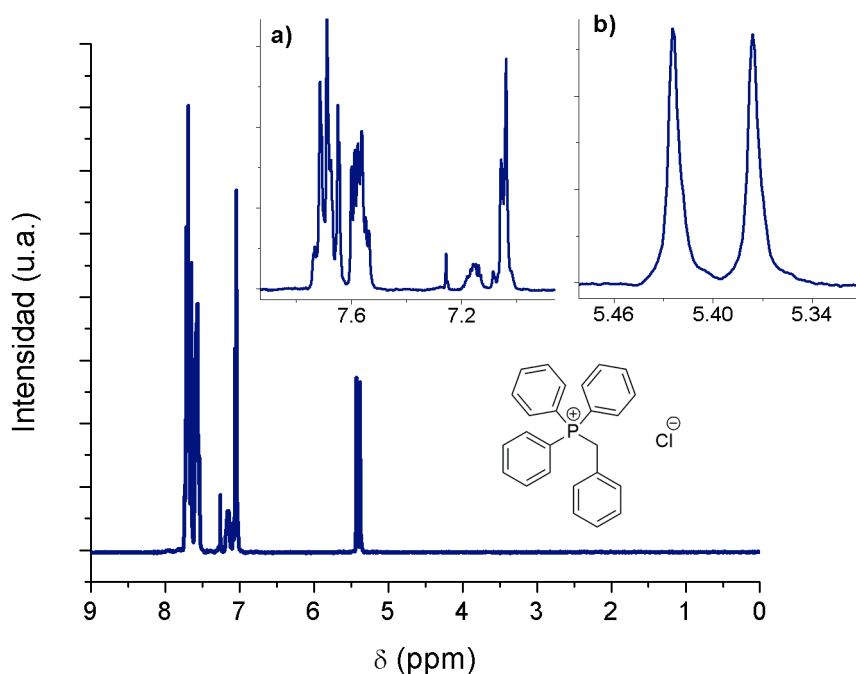


Figura 3.63. Espectro NMR  $^1\text{H}$  de TPP-Bn. Insertos: a) Magnificación de región de protones aromáticos y b) Magnificación de doblete atribuido a protones metilénicos.



### 3.7.2 Modificación de polímeros conjugados

Una vez obtenidos los distintos iluros de fosfonio, se llevó a cabo la modificación de los polímeros conjugados obtenidos. Se seleccionaron seis distintos materiales de partida, los cuales se encuentran listados en la Tabla 3.19 junto con una descripción de la apariencia del producto obtenido. Cabe mencionar que en todos los casos se realizó el mismo procedimiento de modificación, independientemente del material de partida.

Tabla 3.19. Listado de productos modificados mediante la reacción de Wittig.

Nomenclatura	Polímero base	Iluro de Fosfonio	Apariencia del pdto.
pT11WB	pT11	TPP-Bn	Resina amarillenta
pT11WN1	pT11	TPP-Nf1	Resina ocre
pT11WN2	pT11	TPP-Nf2	Resina ocre
pbOT12WN1	pbOT12	TPP-Nf1	Resina ocre
pbOTC6WN1	pbOTC6	TPP-Nf1	Resina naranja
pbOT03OR12WN1	pbOT03OR12	TPP-Nf1	Resina amarilla
pbOT03OR8WN1	pbOT03OR8	TPP-Nf1	Cristales amarillo brillante

Productos selectos se caracterizarón mediante FT-IR y NMR  $^1\text{H}$  para confirmar las estructuras obtenidas; mientras que todos los productos obtenidos se analizaron por UV-Vis y PL para estudiar el efecto de la modificación.

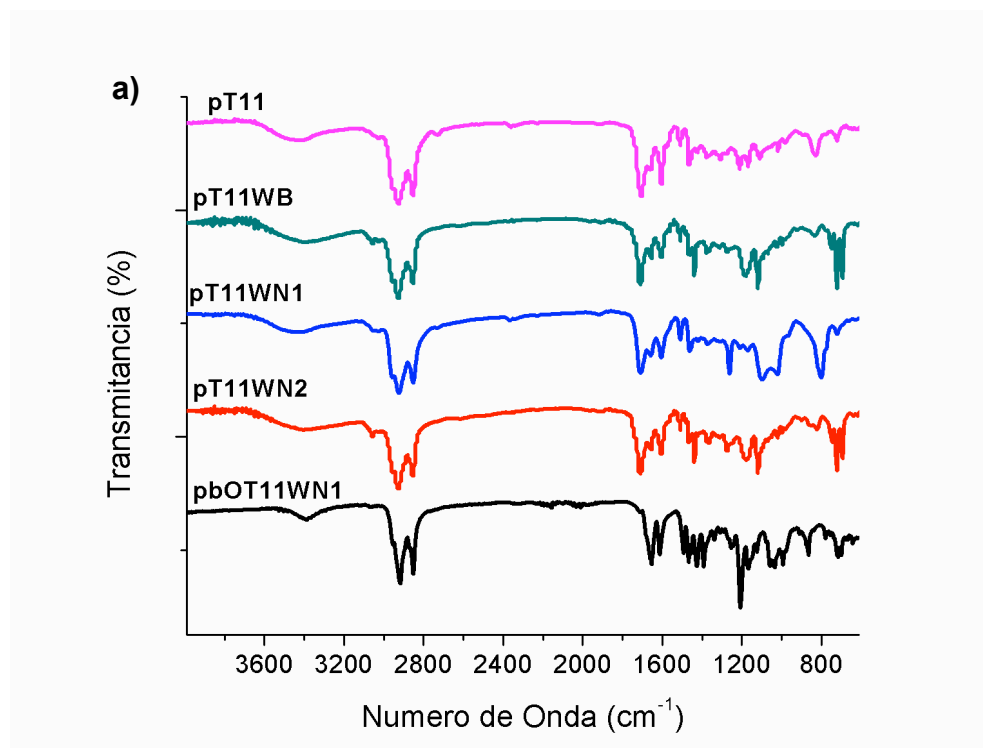
#### 3.7.2.1 Caracterización estructural

Los polímeros derivados de pT11: pT11WB, pT11WN1 y pT11WN2 se caracterizaron mediante FT-IR. En la Figura 3.64 se presentan los espectros obtenidos para las estructuras junto con la de pT11 para fines comparativos. Como puede apreciarse, las señales típicas de este grupo de polímeros se encuentran presentes en la muestra; específicamente, una banda ancha alrededor de  $3400\text{ cm}^{-1}$  (estiramiento O-H), señales en  $2930$  y  $2850\text{ cm}^{-1}$  (estiramientos C-H de metilos y metilenos, respectivamente), y un pico marcado

en  $1700\text{ cm}^{-1}$  (estiramiento C=O). Haciendo énfasis en los cambios mostrados después de la modificación, podemos apreciar una disminución en las señales atribuidas a C=O ( $1700\text{ cm}^{-1}$ ) y C=C ( $1600\text{ cm}^{-1}$ ), sugiriendo que la reacción no es completa bajo las condiciones utilizadas o una posible ruptura de las cadenas, lo cual se confirmará mediante GPC. Asimismo, también se pueden apreciar picos más marcados, específicamente en  $1440\text{-}1420\text{ cm}^{-1}$ , atribuidos a estiramientos de los nuevos anillos aromáticos presentes en la estructura; una serie de señales entre  $1200$  y  $990\text{ cm}^{-1}$ , originados por flexiones dentro del plano de los enlaces C-H aromáticos y entre  $800$  y  $700\text{ cm}^{-1}$ , causados por los anillos aromáticos monosustituídos que se incorporaron a la estructura. En la Tabla 3.20 se transcriben las principales señales descritas.

Tabla 3.20. Principales señales de FT-IR identificadas en los productos modificados mediante la reacción de Wittig.

pT11 ( $\text{cm}^{-1}$ )	pT11WB ( $\text{cm}^{-1}$ )	pT11WN1 ( $\text{cm}^{-1}$ )	pT11WN2 ( $\text{cm}^{-1}$ )	pbOT11WN1 ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación
3420	3400	3450	3390	3383	O-H, estiramiento
2920	2920	2925	2930	2915	C-H (metilo),
2850	2853	2850	2860	2855	C-H (metileno), est. asim.
1700	1700	1700	1710	1663	C=O (carbonilo), estiramiento
1600	1603	1605	1602	1611	C=C (conjugado), estiramiento
-	1440	1427	1443	1425	C-C=C (aromático), estiramiento
1220	1190	1192	1190	1210	C-H (aromático), flexión
1170	1120	1160, 1120	1120	1047, 991	C-H (aromático), flexión
719	718	811	720	866	C-H (aromático), flexión fuera de plano
-	694	695	694	696	C-H (aromático), flexión fuera de plano



b)

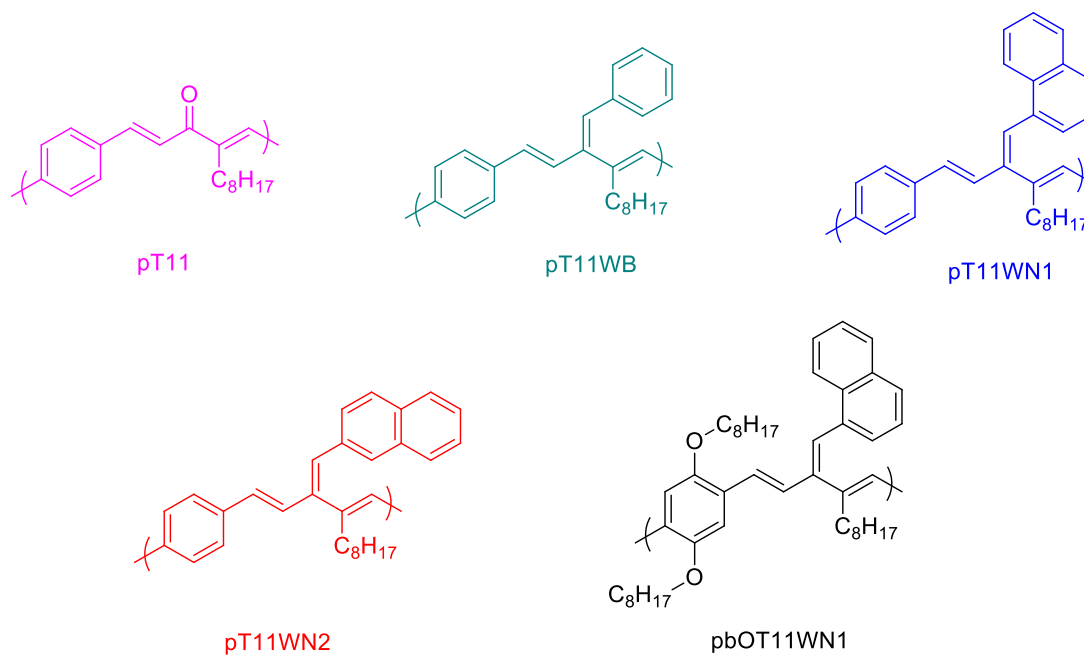


Figura 3.64 a) Espectro FT-IR de polímeros conjugados mediante reacción de Wittig. b) Estructuras predichas para los productos obtenidos.

Las muestras pT11WN1 y pT11WB se analizaron adicionalmente mediante NMR  $^1\text{H}$ , y los espectros se muestran en la Figura 3.65 a y b. En los espectros se incluye la muestra pT11 para fines comparativos. Se puede observar en las tres muestras una serie de señales en común, tal como la señal ubicada a un desplazamiento de 10 ppm, característico de los protones de grupos aldehído, corroborando que la reacción no es completa tal como se observó por FT-IR. Además, las señales en 2.52 ppm (hidrógenos en carbonos  $\alpha$  al carbonilo de las cetonas al interior de la cadena), 1.62 ppm (hidrógenos en carbonos  $\beta$  al carbonilo), 1.25 ppm (hidrógenos en carbonos más alejados del carbonilo de la cetona) y 0.88 ppm (metilos terminales de las cadenas laterales) permanecen sin cambios.

Sin embargo, también es posible apreciar algunas diferencias como consecuencia de la modificación, tal como ligeros desplazamientos de la señal en 3.34 ppm, de los hidrógenos en carbonos  $\alpha$  al carbonilo cetónico terminal a 3.52 ppm para pT11WN1 y 3.26 ppm para pT11WB, debido a la sustitución del doble enlace  $\text{C}=\text{O}$  por un doble enlace  $\text{C}=\text{C}$ , el cual resulta en una menor efecto desprotector.

Más aún, en la región donde se ubican los protones olefínicos y aromáticos, ver Figura 3.65b, se puede apreciar un aumento y un ligero desplazamiento a valores mayores en la intensidad de la señal de los protones aromáticos de las terminaciones aldehído en 7.63 ppm, sugiriendo la escisión de cadenas. También se puede apreciar la aparición de una señal en 7.73 ppm, originada por los protones aromáticos  $\alpha$  al enlace  $\text{Ar}-\text{C}$ . Adicionalmente, se puede apreciar un pico definido en 7.10 ppm, donde antes había únicamente un hombro, debido a la mayor cantidad de protones olefínicos resultantes del nuevo doble enlace  $\text{C}=\text{C}$ . Finalmente, la señal en 7.25 ppm, atribuida a los protones aromáticos al interior de la cadena es más marcada, debido a los protones aromáticos del grupo bencilo más alejados del enlace  $\text{Ar}-\text{C}$ , los cuales están en ambientes químicos similares.

Por otro lado, el espectro de pT11WN1 también muestra cambios en la región de protones olefínicos y aromáticos, principalmente manifestados como

señales más marcadas debido al mayor número de protones aromáticos introducidos por los grupos naftaleno, los cuales aumentan la magnitud de las señales ubicadas en 7.79, 7.66, 7.46 y 7.11 ppm, respectivamente.

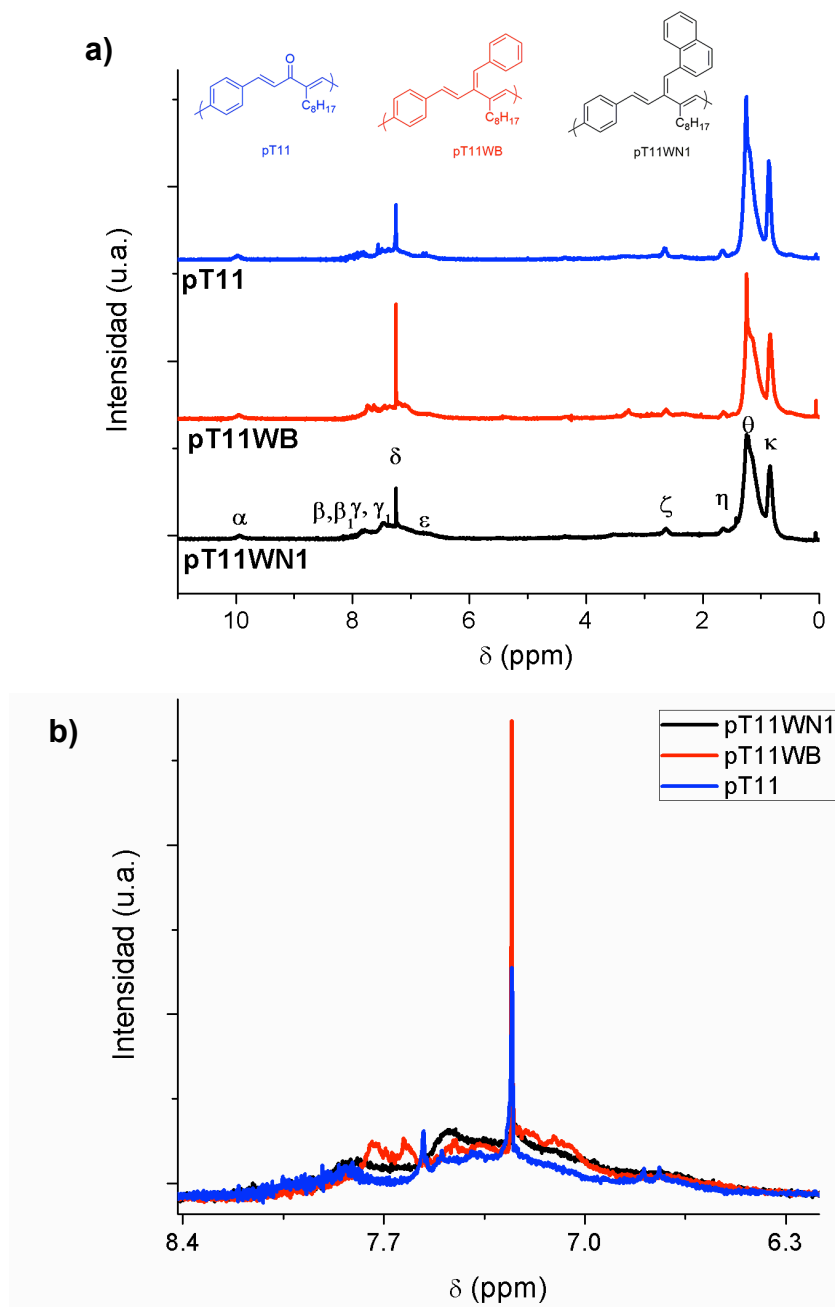


Figura 3.65. Espectros NMR  $^1\text{H}$  de productos modificados mediante reacción de Wittig. a) Espectro completo y b) Acercamiento región de aromáticos.

Adicionalmente, estas muestras fueron analizadas por GPC para determinar cambios en la longitud de las cadenas después de la modificación.

Los cromatogramas obtenidos se muestran en la Figura 3.67 y Figura 3.67, para pT11WB y pT11WN1, respectivamente; mientras sus correspondientes deconvoluciones se presentan en la Tabla 3.21 y

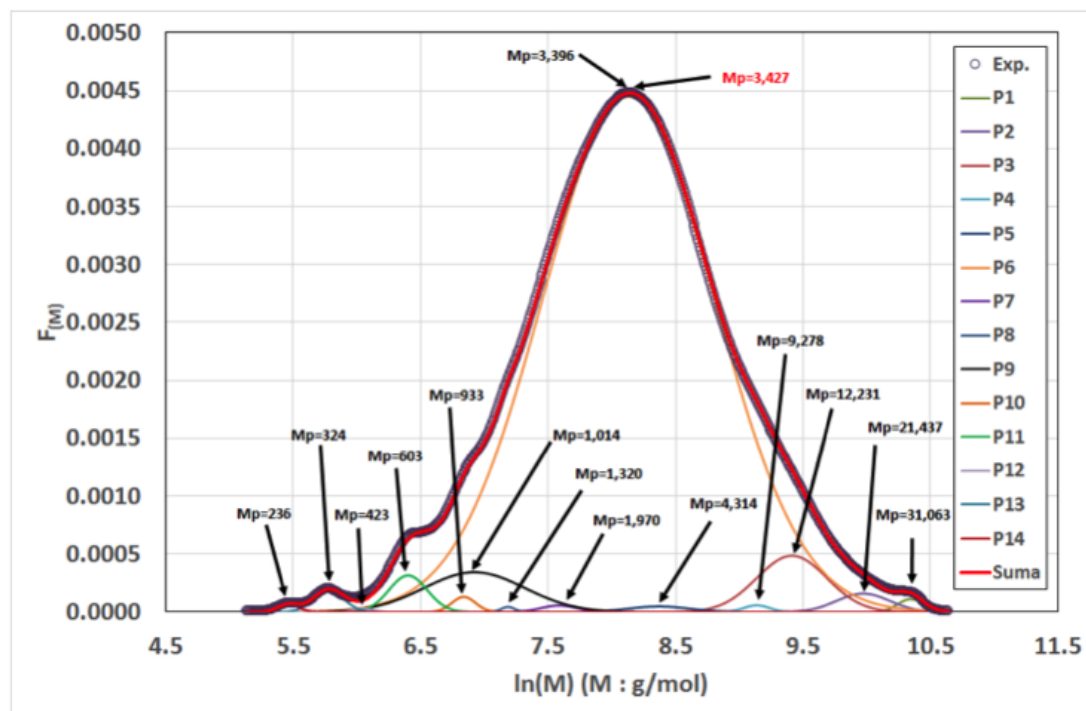


Figura 3.67. Cromatograma de polímero pT11WN1. Peso molecular en peso.

Tabla 3.21. Deconvolución del cromatograma de pT11WB en picos constitutivos

	Mp	Mn	Mw	MWD	Xp	Xn	Xw	F(p)
<b>P1</b>	18,153	18,420	19,005	1.03	53.00	53.78	55.49	0.004
<b>P2</b>	15,335	15,480	15,776	1.02	44.77	45.20	46.06	0.002
<b>P3</b>	12,815	12,959	13,253	1.02	37.42	37.84	38.69	0.008
<b>P4</b>	8,431	8,618	9,004	1.04	24.61	25.16	26.29	0.026
<b>P5</b>	6,326	6,398	6,542	1.02	18.47	18.68	19.10	0.007
<b>P6</b>	2,771	3,544	5,733	1.62	8.09	10.35	16.74	0.885
<b>P7</b>	1,867	1,892	1,944	1.03	5.45	5.52	5.67	0.007
<b>P8</b>	1,345	1,350	1,359	1.01	3.93	3.94	3.97	0.005
<b>P9</b>	956	964	979	1.02	2.79	2.81	2.86	0.019
<b>P10</b>	628	632	641	1.01	1.83	1.85	1.87	0.023
<b>P11</b>	469	472	479	1.01	1.37	1.38	1.40	0.003
<b>P12</b>	329	332	338	1.02	0.96	0.97	0.99	0.010
<b>P13</b>	238	239	241	1.01	0.70	0.70	0.70	0.002
<b>Total</b>	2,716	3,649	6,362	1.74	7.93	10.65	18.57	1.000

Tabla 3.22.

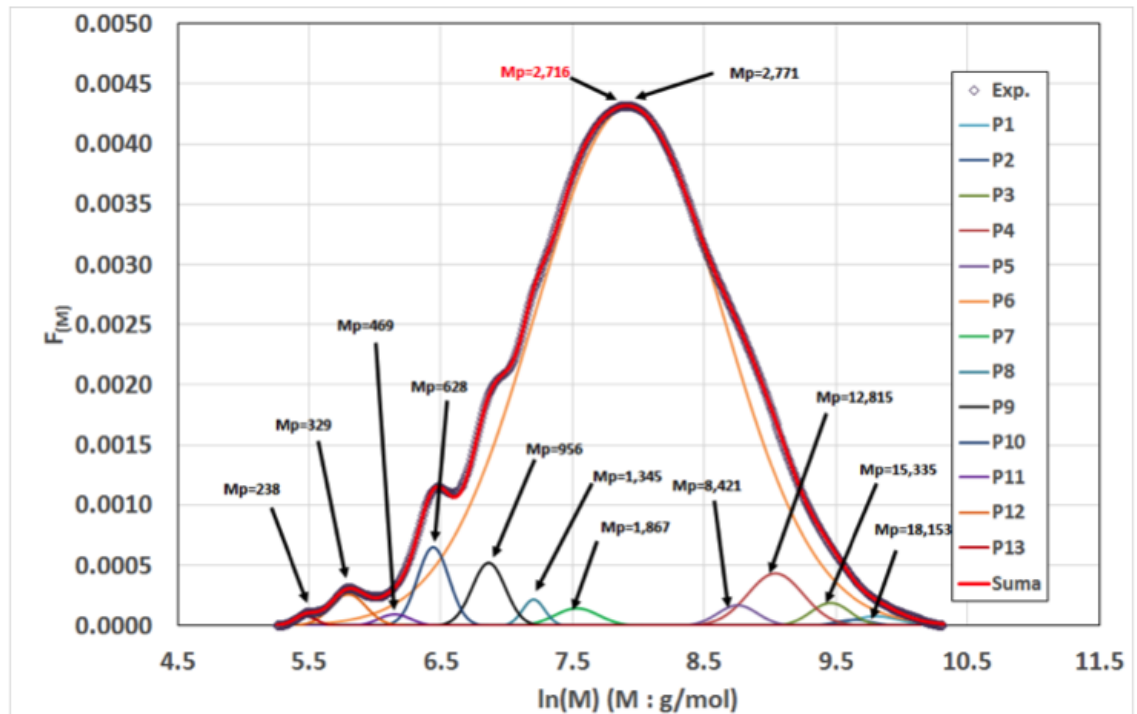


Figura 3. 66. Cromatograma de polímero pT11WB. Peso molecular en peso.



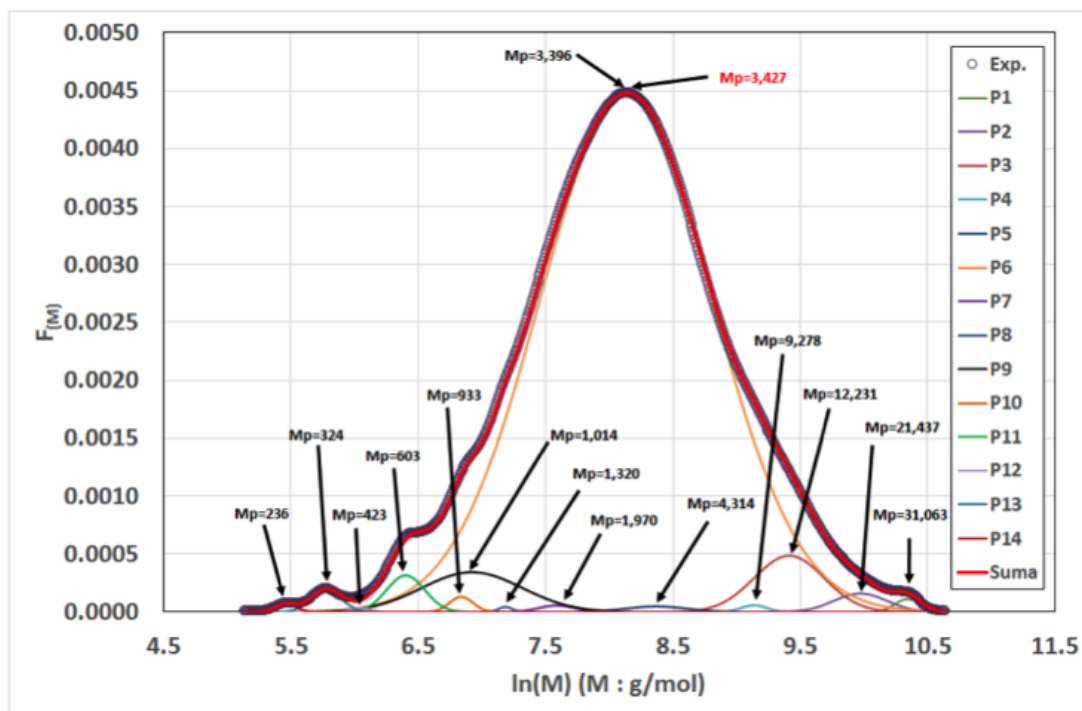


Figura 3.67. Cromatograma de polímero pT11WN1. Peso molecular en peso.

Tabla 3.21. Deconvolución del cromatograma de pT11WB en picos constitutivos

	Mp	Mn	Mw	MWD	Xp	Xn	Xw	F(p)
<b>P1</b>	18,153	18,420	19,005	1.03	53.00	53.78	55.49	0.004
<b>P2</b>	15,335	15,480	15,776	1.02	44.77	45.20	46.06	0.002
<b>P3</b>	12,815	12,959	13,253	1.02	37.42	37.84	38.69	0.008
<b>P4</b>	8,431	8,618	9,004	1.04	24.61	25.16	26.29	0.026
<b>P5</b>	6,326	6,398	6,542	1.02	18.47	18.68	19.10	0.007
<b>P6</b>	2,771	3,544	5,733	1.62	8.09	10.35	16.74	0.885
<b>P7</b>	1,867	1,892	1,944	1.03	5.45	5.52	5.67	0.007
<b>P8</b>	1,345	1,350	1,359	1.01	3.93	3.94	3.97	0.005
<b>P9</b>	956	964	979	1.02	2.79	2.81	2.86	0.019
<b>P10</b>	628	632	641	1.01	1.83	1.85	1.87	0.023
<b>P11</b>	469	472	479	1.01	1.37	1.38	1.40	0.003
<b>P12</b>	329	332	338	1.02	0.96	0.97	0.99	0.010
<b>P13</b>	238	239	241	1.01	0.70	0.70	0.70	0.002
<b>Total</b>	2,716	3,649	6,362	1.74	7.93	10.65	18.57	1.000

Tabla 3.22. Deconvolución del cromatograma de pT11WN1 en picos constitutivos

	<b>Mp</b>	<b>Mn</b>	<b>Mw</b>	<b>MWD</b>	<b>Xp</b>	<b>Xn</b>	<b>Xw</b>	<b>F(p)</b>
<b>P1</b>	31,063	31,207	31,519	1.01	79.1	79.5	80.3	0.0033
<b>P2</b>	21,437	21,898	22,867	1.04	54.6	55.8	58.2	0.0097
<b>P3</b>	12,231	12,703	13,702	1.08	31.2	32.4	34.9	0.0389
<b>P4</b>	9,278	9,326	9,423	1.01	23.6	23.8	24.0	0.0017
<b>P5</b>	4,314	4,449	4,732	1.06	11.0	11.3	12.1	0.0035
<b>P6</b>	3,396	4,263	6,688	1.57	8.7	10.9	17.0	0.8748
<b>P7</b>	1,970	1,991	2,032	1.02	5.0	5.1	5.2	0.0024
<b>P8</b>	1,320	1,322	1,325	1.00	3.4	3.4	3.4	0.0007
<b>P9</b>	1,014	1,097	1,281	1.17	2.6	2.8	3.3	0.0394
<b>P10</b>	933	937	945	1.01	2.4	2.4	2.4	0.0035
<b>P11</b>	603	609	623	1.02	1.5	1.6	1.6	0.0137
<b>P12</b>	423	425	427	1.01	1.1	1.1	1.1	0.0007
<b>P13</b>	324	329	333	1.01	0.8	0.8	0.8	0.0061
<b>P14</b>	236	275	275	1.00	0.6	0.7	0.7	0.0001
<b>Total</b>	1,374.99	4,642	8,654	1.86	8.7	11.8	22.0	1.0000

Como puede observarse, la muestra pT11WB presenta una menor polidispersidad, con la mayor parte de las cadenas (88.5 %) correspondiendo a una masa molecular en peso de 2771 g / mol, correspondiente a una cadena formada por aproximadamente 8 unidades; tomando como masa molecular de la unidad repetitiva 344 g / mol.

Por su parte, pT11WN1 también muestra una reducción en su distribución de pesos moleculares, con la mayor parte de las cadenas comprendidas en una masa molecular en peso de 3396 g / mol, que para una unidad repetitiva de 405 g / mol equivaldría a cadenas de alrededor de 8.7 unidades repetitivas.

En ambos casos, la reducción de la polidispersidad y la menor cantidad unidades repetitivas en la cadena indican que hubo ruptura de cadenas durante la reacción, como sugieren los resultados de FTIR y NMR <sup>1</sup>H.

### 3.7.2.2 Propiedades optoelectrónicas.

Varias de las muestras fueron caracterizadas mediante espectroscopia UV-Vis y de PL para determinar cambios en sus propiedades optoelectrónicas como resultado de su modificación.

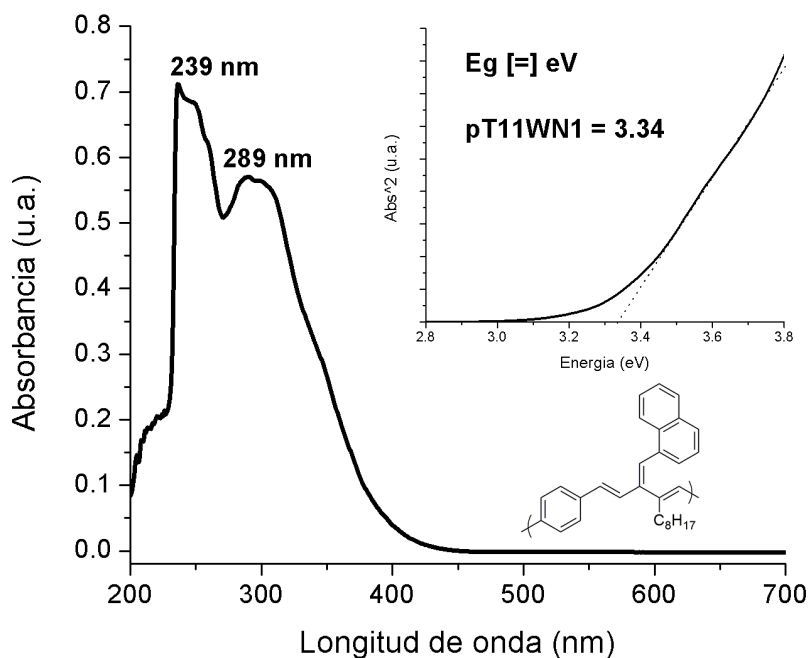


Figura 3.68. Espectro UV-Vis de pT11WN1 en THF a 0.01 mg / mL.

Inserto: Determinación de band gap óptico de la muestra.

Los espectros UV-Vis de pT11WN1 se muestran en la Figura 3.68, donde se puede apreciar una forma similar al espectro de pT11; sin embargo, se observa un desplazamiento a longitudes de onda más cortas, con los picos desplazándose de 259 y 299 nm a valores por debajo de la ventana de transparencia del solvente a 240 nm y 289 nm. De forma similar, el band gap óptico obtenido aumentó acorde a 3.34 eV.

Una vez determinado el band gap se obtuvieron los espectros de excitación y emisión del material, los cuales se muestran en la Figura 3.69.

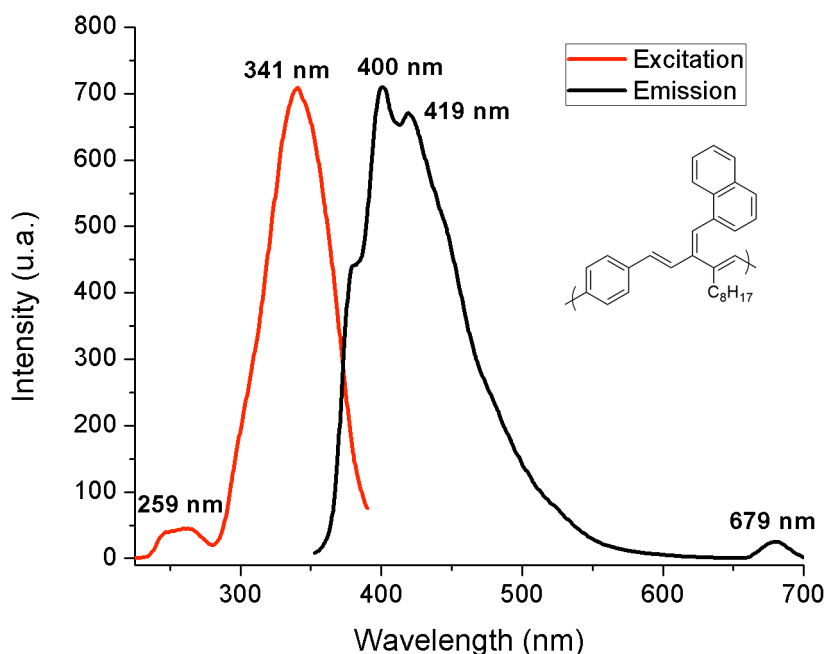


Figura 3.69 Espectro PL de pT11WN1 en THF a 0.01 mg / mL.

Como puede apreciarse, el espectro de excitación se asemeja al de pT11, con los máximos desplazados a longitudes de onda más cortas, tal como se observó en el caso del UV-Vis. Para el caso del espectro de excitación, este consiste en un pico centrado en 341 nm (comparado con 361 nm para pT11) y un segundo pico de menor intensidad en 259 nm; mientras que el de emisión se puede visualizar como dos picos centrados en 400 y 419 nm (comparado con 409 y 432 nm, para pT11) y un tercer pico de menor intensidad en 679 nm. La presencia de estos picos secundarios corresponde a la excitación y emisión del grupo naftaleno, independiente de la estructura conjugada, la cual se ha reportado previamente.<sup>[84]</sup>

Una vez modificado el polímero, se pudo determinar el rendimiento cuántico, utilizando como estándar la 2-aminopiridina, siendo este de 7.79 %.

Asimismo, el espectro de UV-Vis correspondiente a pbOT11WN1 en solución a una concentración de 0.1 mg / mL en THF se puede observar en la Figura 3.70, junto con la determinación del band gap óptico determinado para la muestra. En el caso del espectro, puede verse como la muestra comienza a absorber por debajo de 450 nm, culminando en una serie de picos en 396 y 295 nm, junto con un pico adicional cuyo máximo queda por debajo de la ventana del solvente. Comparando con pbOT11, la muestra presenta un desplazamiento a longitudes de onda más cortas, sugiriendo que el mismo proceso de escisión de cadenas se presenta en la muestra. A su vez, el band gap determinado fue de 3.25 eV, mayor que el del polímero referencia.

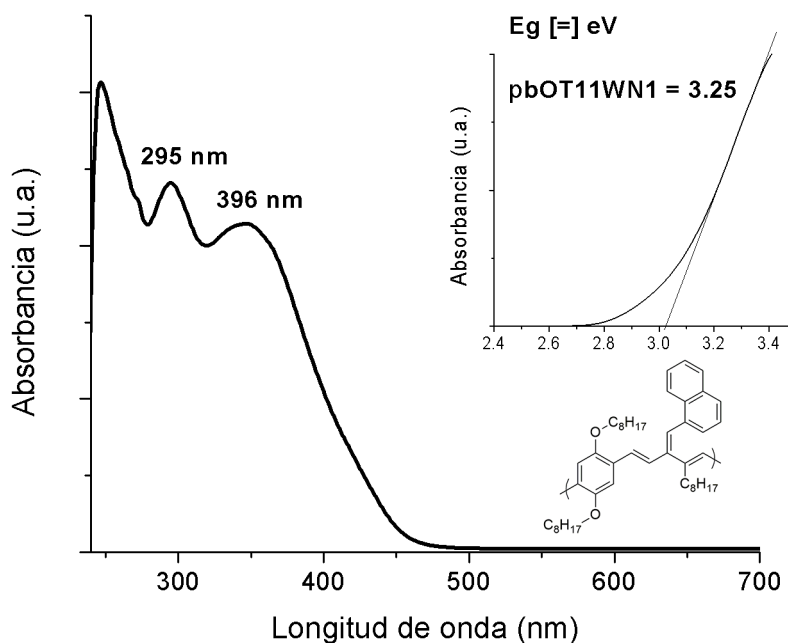


Figura 3.70. Espectro UV-Vis de pbOT11WN1 en THF a 0.01 mg / mL.

Inserto: Determinación de band gap óptico de la muestra.

En cuanto a los espectros de emisión y excitación máxima del material, éstos se presentan en la Figura 3.71.

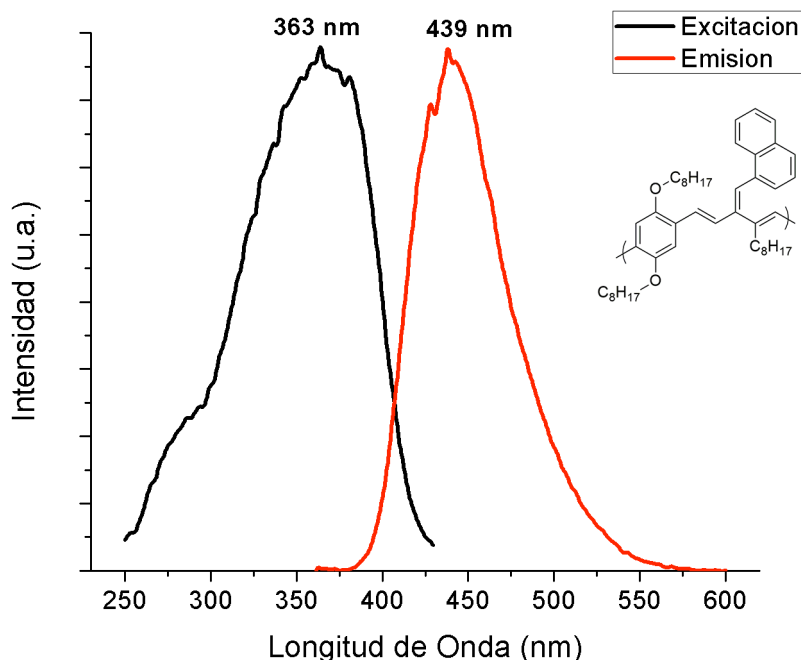


Figura 3.71. Espectro PL de pbOT11WN1 en THF a 0.01 mg / mL.

En la figura se aprecia como el espectro de excitación consiste únicamente de un máximo ubicado en 363 nm, con un ligero hombro alrededor de 275 nm: mientras que el de emisión tiene su máximo en 439 nm. Comparando con el polímero sin modificar, se aprecia un desplazamiento a longitudes de onda más cortas, como en el caso de los polímeros pT11/pT11WN1, posiblemente debido al acortamiento de las cadenas poliméricas durante la modificación.

Para esta muestra, fue posible determinar la eficiencia cuántica (QY) en THF utilizando una solución de 0.1 N de sulfato de quinina (QN) en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; siendo esta de 14.49%. Comparando el valor obtenido con el de pT12 sin modificar, 5.10%, la presencia de grupos cromóforos conjugados en la

estructura polimérica resulta en un aumento de casi tres veces en la eficiencia cuántica.

Otra muestra estudiada fue pbOTC6WN1, cuyo espectro UV-Vis se muestra en la Figura 3.72. Al igual que en casos anteriores, los picos se encuentran desplazados a longitudes de onda más cortas; siendo estos localizados en 336 y 266 nm, con un hombro en 400 nm y un pico adicional debajo de la ventana de transparencia del solvente. A partir de este espectro se determinó el band gap óptico de la muestra, siendo este de 2.57 eV, el cual no varió en gran medida del valor determinado para el polímero sin modificar pbOTC6, de 2.58 eV, sugiriendo una menor degradación.

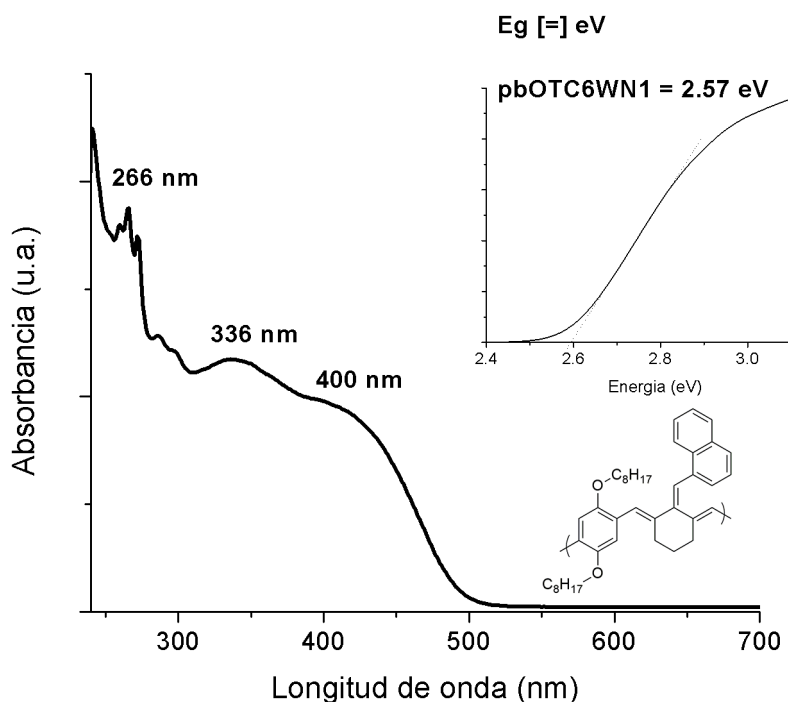


Figura 3.72. Espectro UV-Vis de pbOTC6WN1 en THF a 0.01 mg / mL.

Inserto: Determinación de band gap óptico de la muestra.

En cuanto a los espectros de excitación y emisión máxima, éstos se presentan en la figura 3.67. Del mismo modo que en las demás muestras, los máximos se encuentran desplazados a longitudes de onda más cortas, siendo estos de 364 y 455 nm para excitación y emisión, respectivamente; comparado con 474 y 529 nm en el caso de pbOTC6 sin modificar. Además, la forma del espectro de excitación se simplificó, consistiendo en un solo pico, comparado con tres antes de modificarse.

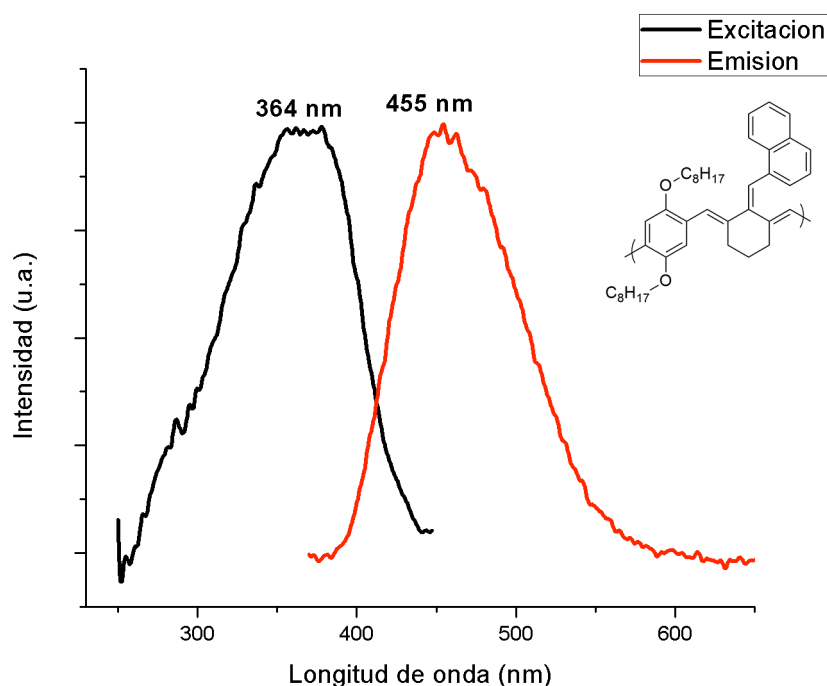


Figura 3.73. Espectro de PL de pbOTC6WN1 en THF a 0.01 mg / mL.

Para esta muestra también fue posible determinar el rendimiento cuántico contra QS en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 0.1 N. En base a esta curva, se determinó que el rendimiento cuántico fue de 12.25 % contra 0.93 % del polímero sin modificar, corroborando que la presencia del grupo cromóforo naftaleno favorece la emisión del material resultante.



Asimismo, las muestras obtenidas a partir de la modificación de los polímeros pbOT03OR8 y pbOT03OR12 se estudiaron mediante UV-Vis y PL. En la Figura 3.74 y Figura 3.75 se presentan los espectros de absorción de las muestras.

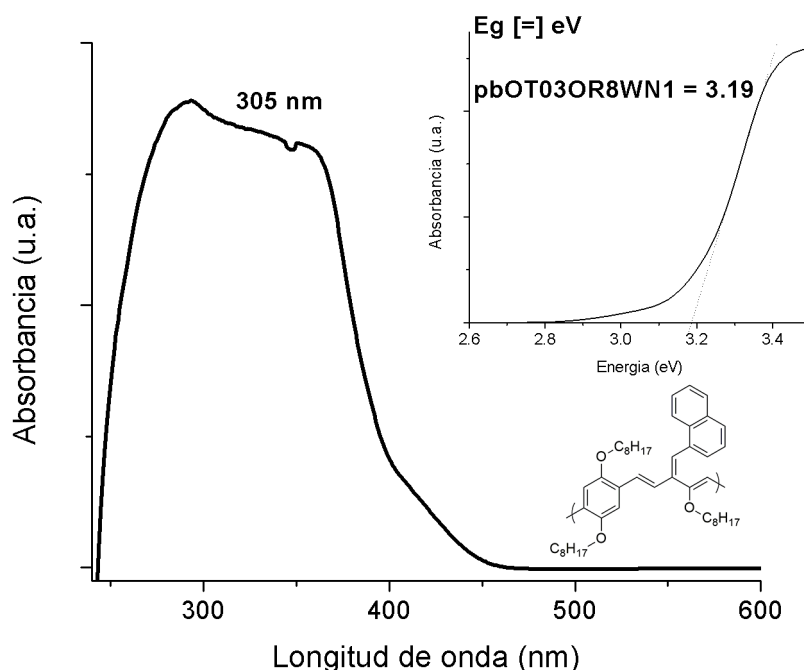


Figura 3.74. Espectro UV-Vis de pT03OR8WN1 en THF a 0.01 mg / mL.

Inserto: Determinación de band gap óptico de la muestra.

En el espectro correspondiente a pbOT03OR8 se puede observar como el perfil de absorción del material absorbe por debajo de 450 nm, alcanzando un pico centrado en 305 nm. Debido a la ventana de transparencia del solvente no es posible determinar la presencia de otros máximos de absorción. Sin embargo, fue posible determinar el band gap óptico mediante este espectro, siendo éste de 3.19 eV, ubicándose por encima de 2.89 eV del polímero de referencia sin modificar.

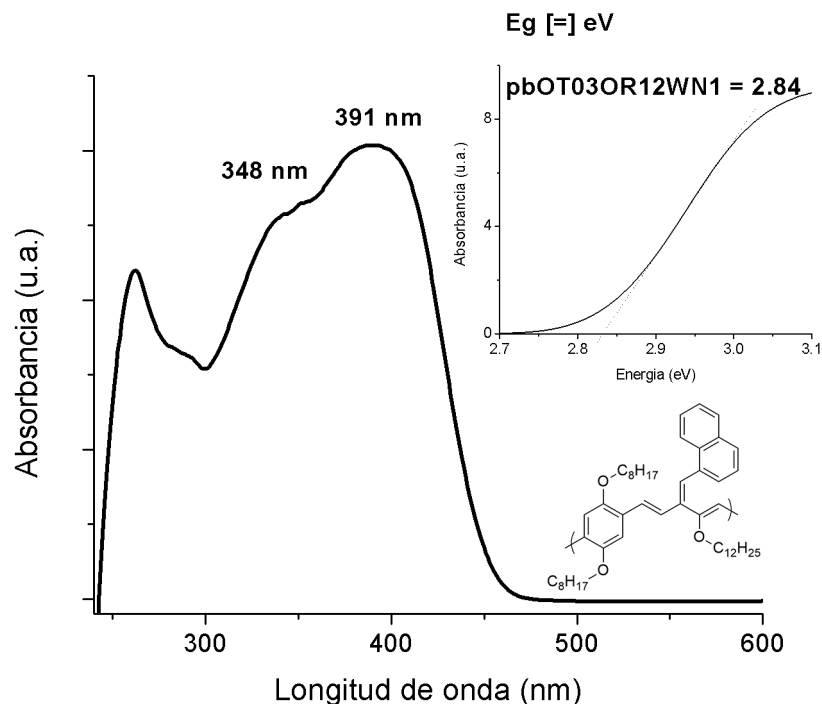


Figura 3.75. Espectro UV-Vis de pbOT03OR12WN1 en THF a 0.01 mg / mL.

Inserto: Determinación de band gap óptico de la muestra.

A su vez, el espectro de pbOT03OR12WN1 (Figura 3.75) exhibe un pico centrado en 391 nm, con un hombro en 348 nm. El band gap determinado para esta muestra fue de 2.84 eV, ligeramente por encima del obtenido para el polímero sin modificar: 2.59 eV.

Los espectros de emisión y excitación máximos de los materiales modificados se presentan a su vez en las siguientes figuras.

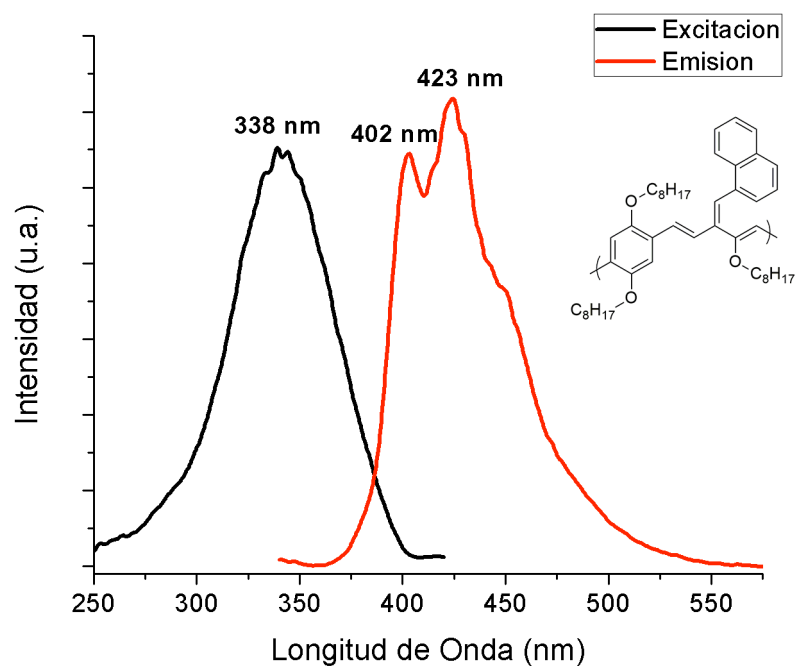


Figura 3.76. Espectro PL de pbOT03OR8WN1 en THF a 0.01 mg / mL.

Para el caso de pbOT03OR8WN1, Figura 3.76, se observa un desplazamiento a longitudes de onda más cortas tanto para la emisión máxima, como para la excitación máxima. Asimismo, se observa también un como el perfil de emisión pasa a estar conformado por dos picos (402 y 423 nm) a diferencia del único pico a 450 nm del polímero sin modificar.

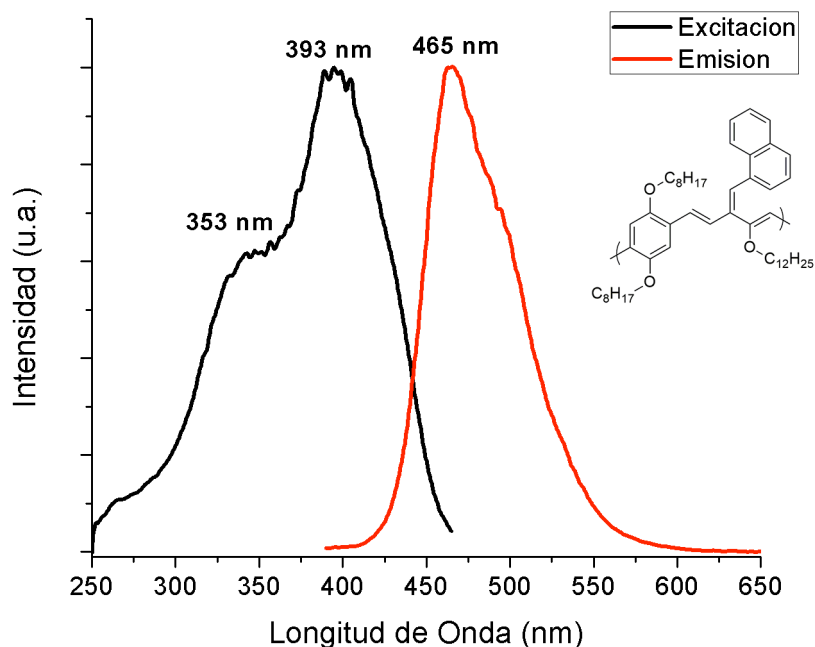


Figura 3.77. Espectro PL de pbOT03OR12WN1 en THF a 0.01 mg / mL.

Para pbOT03OR12WN1 (Figura 3.77) se observa un ligero desplazamiento del pico principal de excitación después de haber sido modificado, pasando de 401 nm a 393 nm, a la vez que se aprecia una segunda señal a 353 nm. Al contrario, el máximo de emisión se desplazó a valores de longitud de onda más largos, pasando de 452 a 465 nm después de haber sido modificado.

La eficiencia cuántica de los materiales se determinó, siendo estas de 31.82 % y 41.40 % para pbOT03OR8WN1 y pbOT03OR12WN1, respectivamente. Los cambios en eficiencia cuántica para los materiales se presentan en la Tabla 3.23.

Tabla 3.23. QY de productos antes y después de modificación de Wittig.

Muestra	QY base (%)	QY Wittig (%)
pT11	-	7.79
pbOT11	1.48	14.49
pbOTC6	0.93	12.50
pbOT03OR8	0.17	31.82
pbOT03OR12	0.71	41.40

### 3.8 Preparación de polímeros conjugados modificados mediante la reacción con aminas

Una segunda modificación que se realizó fue mediante la reacción con aminas primarias para sustituir el doble enlace C=O por uno C=N. Para tal fin, se realizaron dos tipos de modificación, utilizando una amina aromática (anilina) o una alifática (bencilamina y butilamina) con el fin de determinar si las primeras contribuían de alguna manera a la conjugación y para aislar el efecto del enlace imino. En todos los casos, el procedimiento utilizado fue el mismo, sustituyéndose únicamente el reactivo utilizado, según lo descrito en la sección de Metodología.

La

Tabla 3.24 describe los productos modificados obtenidos, a partir de los reactivos utilizados, junto con su nomenclatura y su apariencia física.

Tabla 3.24. Listado de productos modificados con aminas primarias

Nomenclatura	Polímero de partida	Amina utilizada	Apariencia
pT11NPh	pT11	Anilina	Resina café oscuro
pT11NBn	pT11	Bencilamina	Resina café
pbOT11N4	pbOT11	Butilamina	Resina café oscuro
pbOT11NPh	pbOT11	Anilina	Resina café oscuro
pbOTC6N4	pbOTC6	Butilamina	Resina café oscuro
pbOTC6NPh	pbOTC6	Anilina	Resina café oscuro

### *3.8.1 Caracterización Estructural*

Una vez realizada la reacción, productos selectos se caracterizaron mediante FT-IR y NMR  $^1\text{H}$  con la finalidad de corroborar las estructuras predichas.

La Figura 3.78 muestra el espectro FT-IR del producto obtenido de la modificación de pT11 con anilina destilada. En el espectro se pueden apreciar las señales usuales de este grupo de polímeros, las cuales se encuentran resumidas en la

Tabla 3.25. Cabe destacar que la señal atribuida a los grupos carbonilo no desaparece del todo, sugiriendo que la reacción no es completa bajo las condiciones utilizadas; sin embargo, la aparición de un pico en 1668  $\text{cm}^{-1}$ , característico de enlaces imino (Inserto en la Figura 3.78), junto con la señal ubicada en 1301  $\text{cm}^{-1}$ , característica de estiramientos N-C aromáticos, indica que la reacción tuvo lugar.

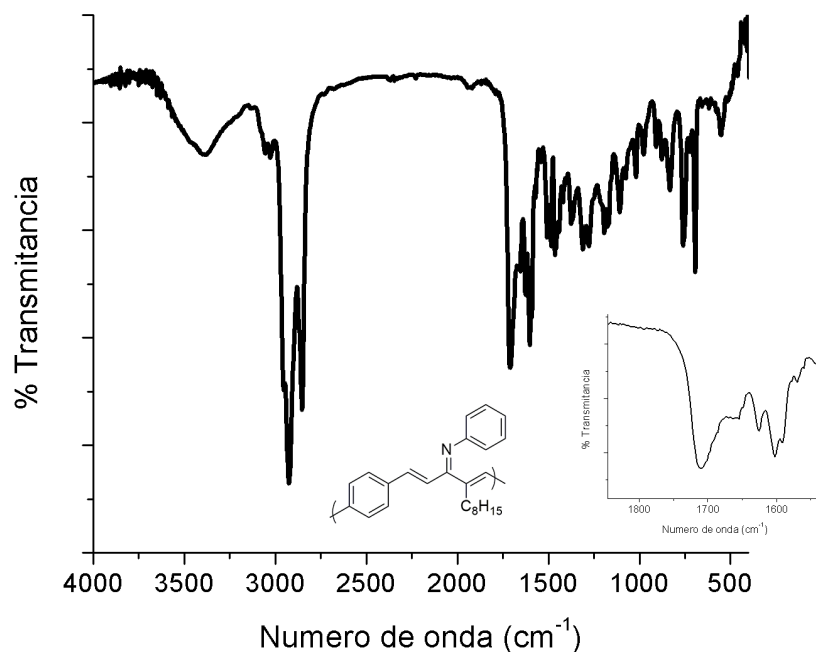


Figura 3.78. Espectro FT-IR de pT11NPh.

Inserto: Ampliación región carbonilo/imino.

Por su parte, el espectro correspondiente a pbOT11N4 (Figura 3.79) muestra las señales esperadas, como se resume en la

Tabla 3.25, con particular énfasis en la señal ubicada en  $1650\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a enlaces imino, y en la señal ubicada en  $1375\text{ cm}^{-1}$ , enlaces amino aromáticos; además del consecuente aumento en la intensidad de la señal de grupos metilenos en  $2919\text{ cm}^{-1}$ .

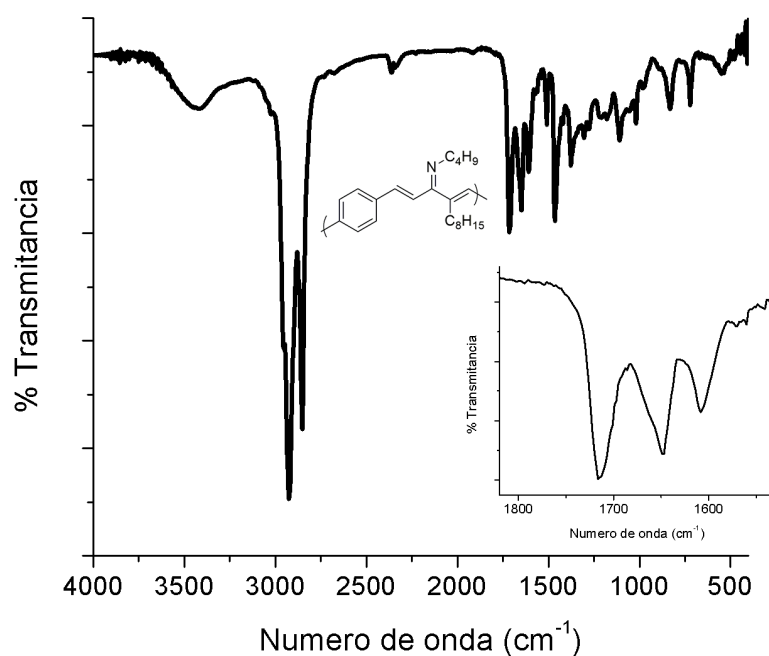


Figura 3.79. Espectro FT-IR de pbOT11N4. Inserto: Ampliación región carbonilo/imino.



Tabla 3.25. Principales señales FT-IR identificadas en productos modificados con aminas primarias

pT11 (cm <sup>-1</sup> )	pT11NPh (cm <sup>-1</sup> )	pbOT11N4 (cm <sup>-1</sup> )	Asignación
3420	3384	3525	O-H, estiramiento
2920	2920	2919	C-H (metilo), estiramiento asimétrico
2850	2852	2854	C-H (metileno), estiramiento asimétrico
1700	1716	1718	C=O (carbonilo), estiramiento
-	1668	1650	C=N (imino), estiramiento
1600	1602	1610	C=C (conjugado), estiramiento
1425	1481	1463	C-C=C (aromático), estiramiento
-	1301	1319	C-N (amina aromática), estiramiento
719	720	719	C-H (aromático), flexión fuera de plano

Asimismo, algunos productos fueron caracterizados mediante NMR <sup>1</sup>H para corroborar la estructura obtenida. Particularmente, en la Figura 3.80 se muestra el espectro resultante de los materiales pT11NPh y pT11NBn, junto con pT11 para fines comparativos. Como puede apreciarse, las principales señales fueron exitosamente asignadas a la estructura predicha.

En particular, para pT11NPh, pueden observarse picos más definidos en 7.33 y 7.14 ppm, correspondientes a los protones aromáticos de la anilina; además, pueden apreciarse dos dobletes, uno en 8.67 ppm, con  $J = 14.8$  Hz y otro en 6.69 ppm, con  $J = 10.9$  Hz, congruente con protones olefínicos en configuración *trans* en carbonos  $\alpha$  y  $\beta$  del enlace imino, respectivamente. Más aun, la desaparición de la señal de protones aldehídicos (10 ppm) sugiere que la reacción tomó lugar tanto en el interior de la cadena como en sus extremos.

Por otro lado, el espectro de pT11NBn se pueden apreciar diversas señales nuevas, tal como una señal sencilla en 8.39 ppm atribuida a protones de grupos imino terminales, mientras que otra señal ancha en 8.24 ppm ( $\delta$ ) corresponde a los anillos aromáticos de los mismos imino terminales. Mientras

que a 8.16 ppm se encuentra un doblete con  $J = 15.7$  Hz, el cual concuerda con enlaces olefínicos en configuración *trans*. Asimismo, la señal ancha en 7.21 ( $\gamma$ ), previamente atribuida a los protones del anillo aromático permanece sin alteraciones significativas.

Por otro lado, las señales en 4.46 y 4.39 ppm se corresponden a los grupos metileno de la bencilamina al interior de la cadena y en grupos terminales, respectivamente.

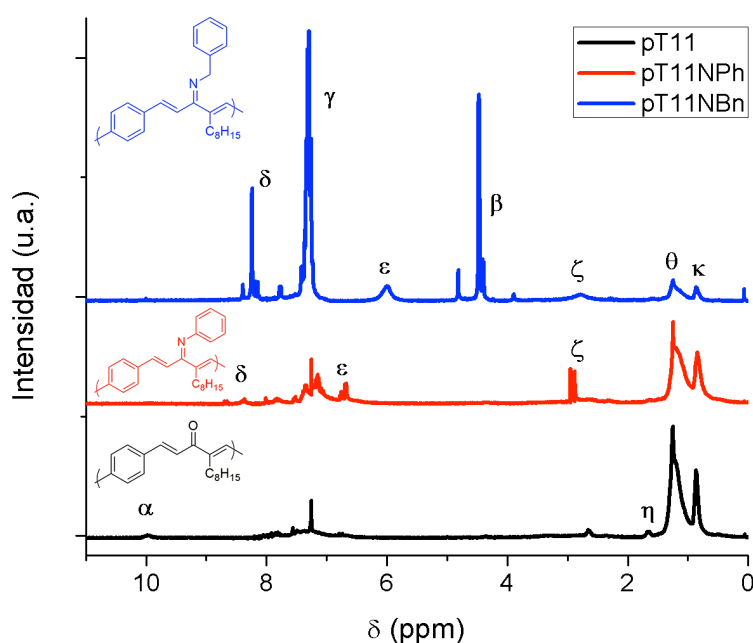


Figura 3.80. Espectros NMR  $^1\text{H}$  de pT11NPh y pT11NBn, con pT11 para referencia.

pT11NPh también fue analizada por GPC para analizar cambios en su distribución de pesos moleculares. El cromatograma resultante se presenta en la Figura 3.81.

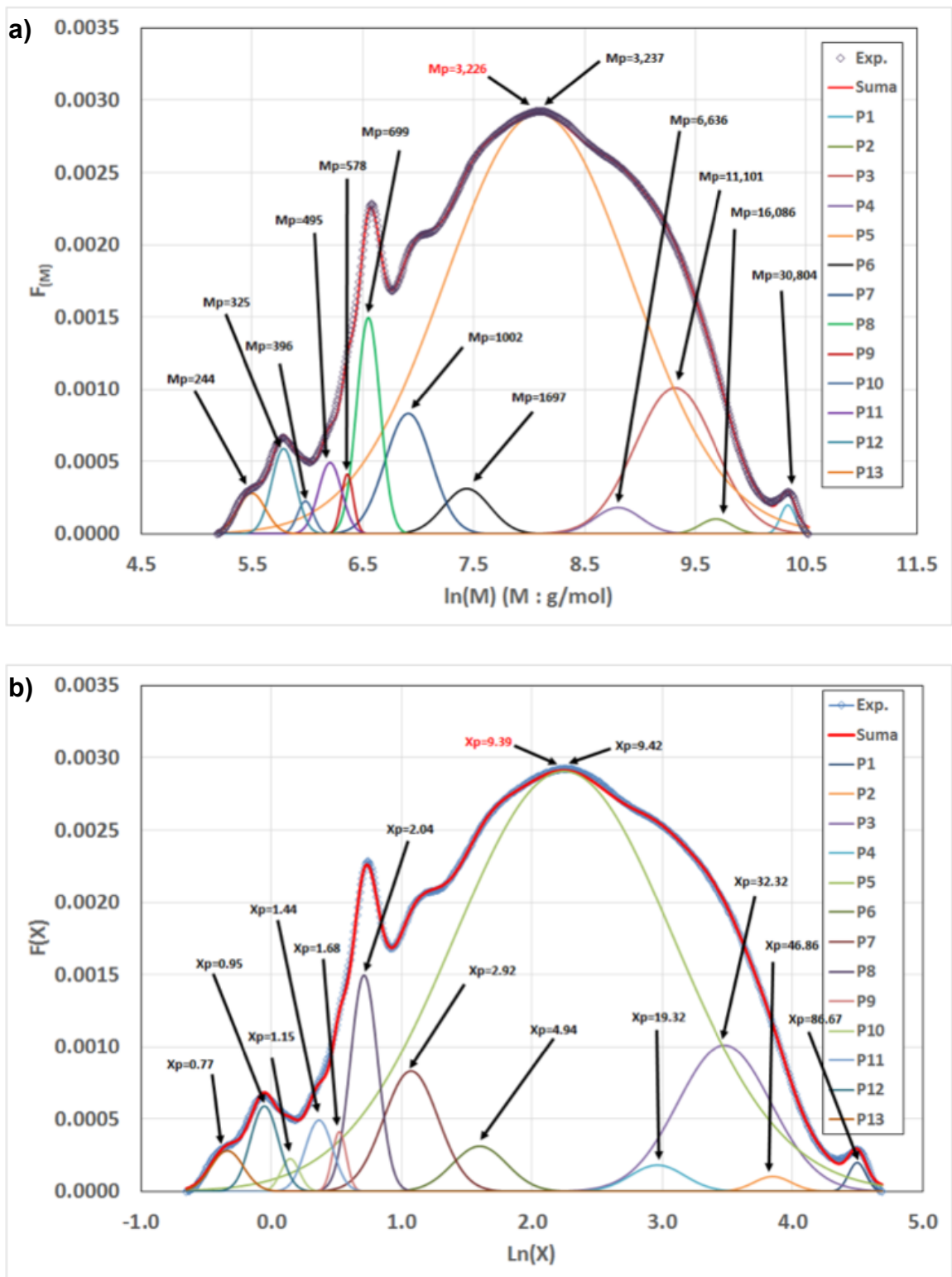


Figura 3.81. Cromatograma de pT11NPh. a) Distribución de peso molecular en peso y b) Grado de polimerización.

En el cromatograma de pT11NPh se puede apreciar como la reacción tuvo la consecuencia de acortar las cadenas, ya que la distribución de pesos moleculares se redujo, con la mayor parte de las cadenas (70.6 %) tuvieron un peso molecular de aproximadamente 3226 g / mol, lo cual equivale a cerca de 9.4 unidades repetitivas, tomando como masa molecular de la unidad repetitiva 343.50 g / mol. Lo cual es una considerable reducción comparado con 4263 g / mol para el polímero de partida, es decir, 15.1 unidades repetitivas. La correspondiente deconvolución del cromatograma se presenta en la

Tabla 3.26.

Tabla 3.26. Deconvolución del cromatograma de pT11NPh en sus picos constitutivos.

	<b>Mp</b>	<b>Mn</b>	<b>Mw</b>	<b>MWD</b>	<b>Xp</b>	<b>Xn</b>	<b>Xw</b>	<b>F(p)</b>
<b>P1</b>	30,804	30,860	30,991	1.00	89.67	89.84	90.22	0.004
<b>P2</b>	16,086	16,253	16,592	1.02	46.83	47.32	48.30	0.004
<b>P3</b>	11,101	11,830	13,433	1.14	32.32	34.44	39.11	0.106
<b>P4</b>	6,636	6,781	7,080	1.04	19.32	19.74	20.61	0.011
<b>P5</b>	3,237	4,523	8,444	1.87	9.42	13.17	24.58	0.706
<b>P6</b>	1,697	1,734	1,812	1.04	4.94	5.05	5.27	0.019
<b>P7</b>	1,002	1,024	1,070	1.04	2.92	2.98	3.12	0.051
<b>P8</b>	699	703	711	1.01	2.04	2.05	2.07	0.046
<b>P9</b>	578	579	580	1.00	1.68	1.69	1.69	0.006
<b>P10</b>	396	398	400	1.01	1.15	1.16	1.16	0.005
<b>P11</b>	495	497	503	1.01	1.44	1.45	1.46	0.015
<b>P12</b>	325	327	331	1.01	0.95	0.95	0.96	0.018
<b>P13</b>	244	264	266	1.01	0.71	0.77	0.77	0.006
<b>Total</b>	3,226	4,855	10,164	2.09	9.39	14.13	29.59	1.000



### 3.8.2 Propiedades optoelectrónicas

Los materiales obtenidos se estudiaron mediante espectroscopia UV-Vis y PL para estudiar los cambios en sus perfiles de absorción y emisión.

En primer lugar, se obtuvo el espectro UV-Vis de la muestra pT11NPh, el cual se presenta en la Figura 3. 82. Como puede apreciarse, al momento de comparar contra pT11, no hay un cambio significativo en el rango de absorción, y el primer pico, ubicado a 292 nm, coincide con el de pT11; mientras que el segundo pico se desplaza a valores ubicados por debajo de la ventana de transparencia del solvente. El band gap óptico calculado para la presente muestra fue de 3.36 eV, ligeramente por debajo de los 3.78 eV de pT11.

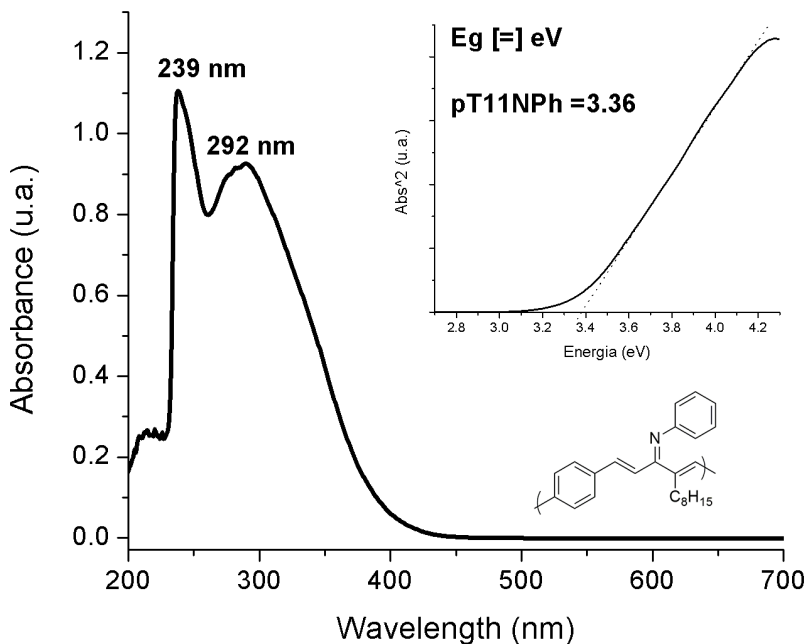


Figura 3. 82 Espectro UV-Vis de pT11NPh en THF a 0.01 mg / mL.

Inserto: Determinación de band gap óptico de la muestra.

Acto seguido, se determinaron los máximos de emisión y excitación de la muestra, los cuales se presentan en la Figura 3.83. El espectro de excitación muestra dos picos, con el más intenso ubicado a 251 nm, mientras que el secundario se ubica en 295 nm, ambos por debajo del de pT11 (361 nm); por su parte, el espectro de emisión también se ubica por debajo del de pT11, con el pico principal en 318 nm (comparado con 409 nm de pT11) y un pico secundario en 663 nm. Los picos secundarios pueden deberse a emisiones de grupo anilina.

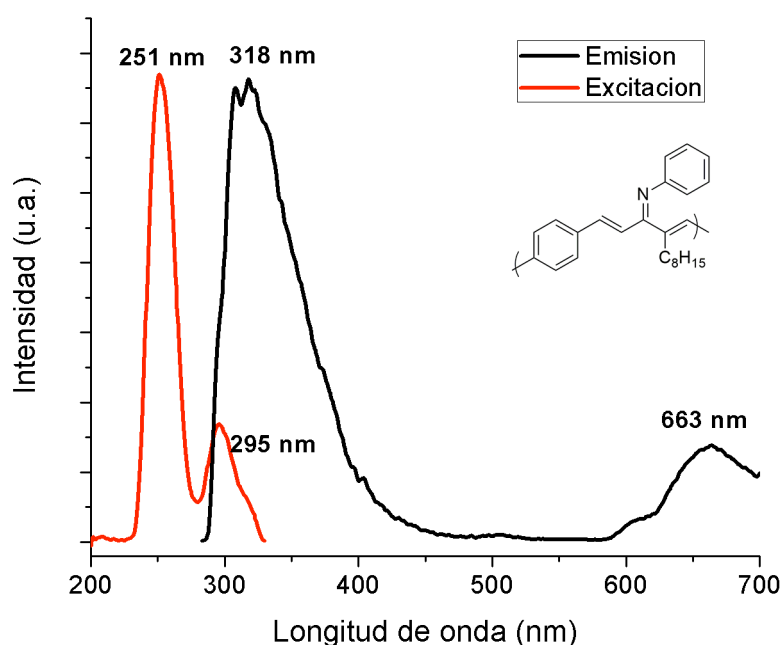


Figura 3.83. Espectro PL de pT11NPh en THF a 0.01 mg / mL.

La siguiente muestra en ser analizada fue pbOT11N4. Su espectro UV-Vis se muestra en la Figura 3.84. El espectro comienza a absorber alrededor de 450 nm, formando una serie de picos ubicados en 355 y 294 nm antes de ubicarse por debajo de la ventana de transparencia del solvente. Comparando este espectro con el de pbOT11 sin modificar, es posible observar que no hay un efecto significativo en la ubicación de los máximos, siendo los de este último

354 y 296 nm. Sin embargo, al momento de determinar el band gap óptico, se aprecia una ligera disminución comparado con este, resultando en un valor de 3.09 eV contra 3.17 eV de pbOT11.

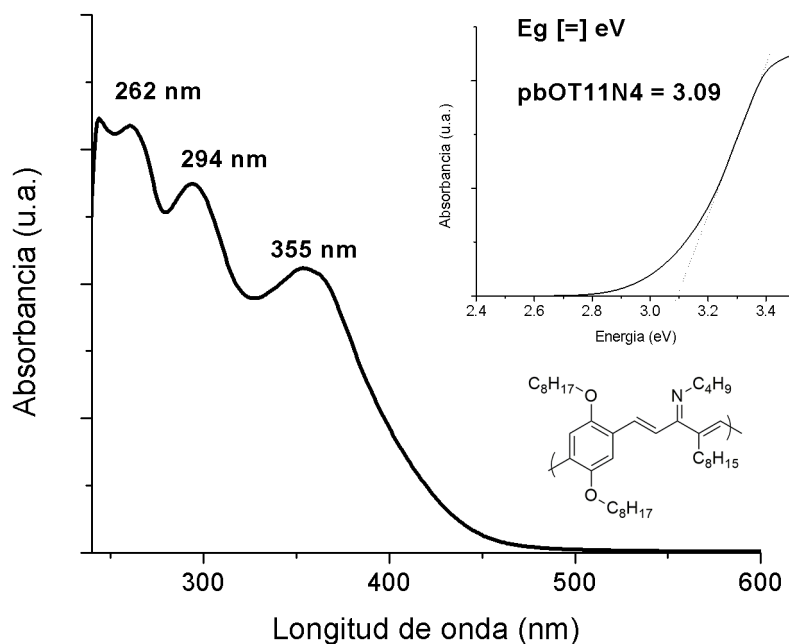


Figura 3.84. Espectro UV-Vis de pbOT11N4 en THF a 0.01 mg / mL.

Inserto: Determinación de band gap óptico de la muestra.

El mismo comportamiento se puede apreciar para pbOT11NPh, donde los máximos se ubican en 353 y 297 nm y el band gap óptico resultante de de 3.12 eV (Figura 3.85).



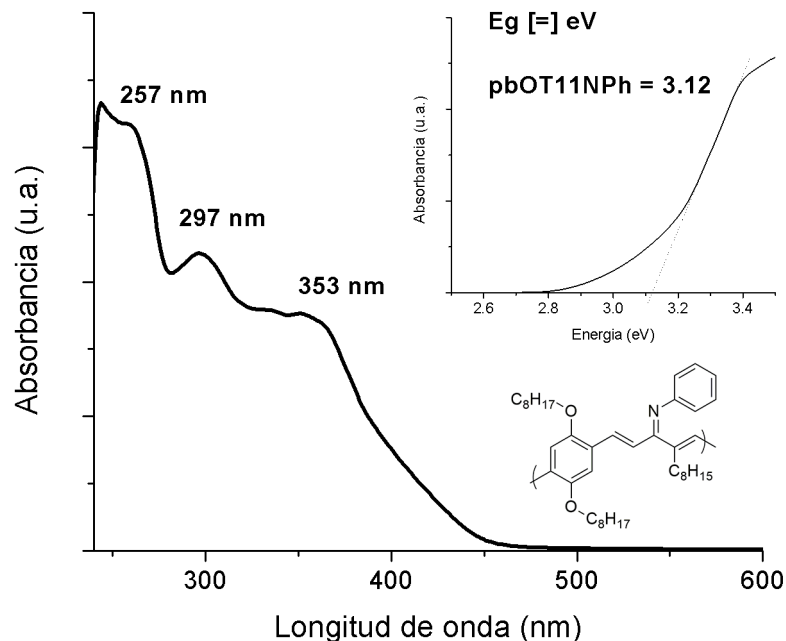


Figura 3.85. Espectro UV-Vis de pbOT11NPh en THF a 0.01 mg / mL.

Inserto: Determinación de band gap óptico de la muestra.

Por otro lado, los espectros de emisión y excitación máxima de ambas muestras, Figura 3.86 y Figura 3.87, muestran un desplazamiento a valores de longitud de onda más cortos. Para los espectros de excitación se obtuvo un desplazamiento a 390 y 338 nm para pbOT11N4, mientras que para pbOT11NPh este fue de 402 y 326 nm; comparado con 410 y 321 nm para pbOT11 sin modificar.

El mismo patrón se observó en los espectros de emisión, con un desplazamiento a 469 y 472 nm para pbOT11NPh y pbOT11N4, respectivamente, comparado con 483 nm para el polímero base.

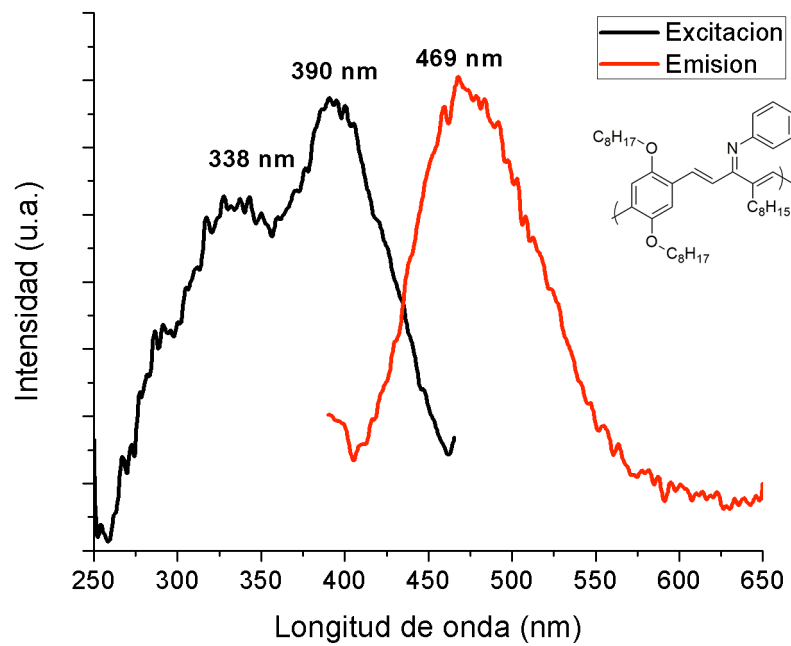


Figura 3.86. Espectro PL de pbOT11NPh en THF a 0.01 mg / mL.

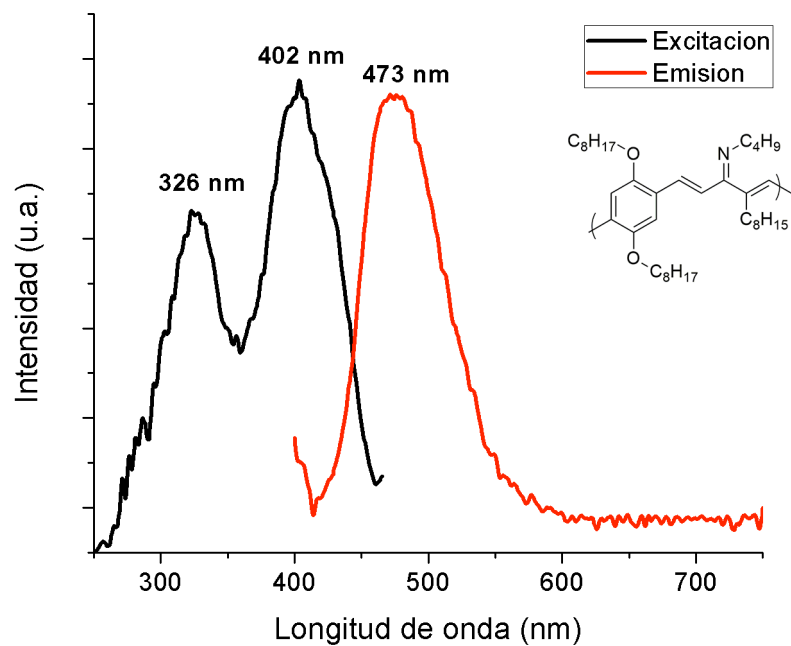


Figura 3.87. Espectro PL de pbOT11N4 en THF a 0.01 mg / mL.

Se determinó el valor de QY para los pbOT11 modificados, siendo estos 1.22 y 1.30 % para pbOT11N4 y pbOT11NPh, respectivamente; mostrando un ligero descenso contra el polímero base (1.48 %).

Las mismas modificaciones se realizaron sobre el producto pbOTC6, con los espectros UV-Vis obtenidos mostrados en la Figura 3.88 y la Figura 3.89.

Para el caso de pbOTC6N4 se aprecia un cambio en el perfil de absorción, con la muestra comenzando a absorber por debajo de 400 nm, resultando en un primer pico en 349 nm, seguido de un pico más marcado en 296 nm y un  $E_g$  de 3.92 eV contra el de 2.58 eV del polímero sin modificar.

En cambio, la muestra pbOTC6NPh exhibió un perfil de absorción conformado por una serie de picos ubicados en 397, 353 y 299 nm antes de pasar debajo de la ventana de transparencia del solvente; asimismo, la muestra tuvo un  $E_g$  óptico de 2.64, semejante al del polímero puro.

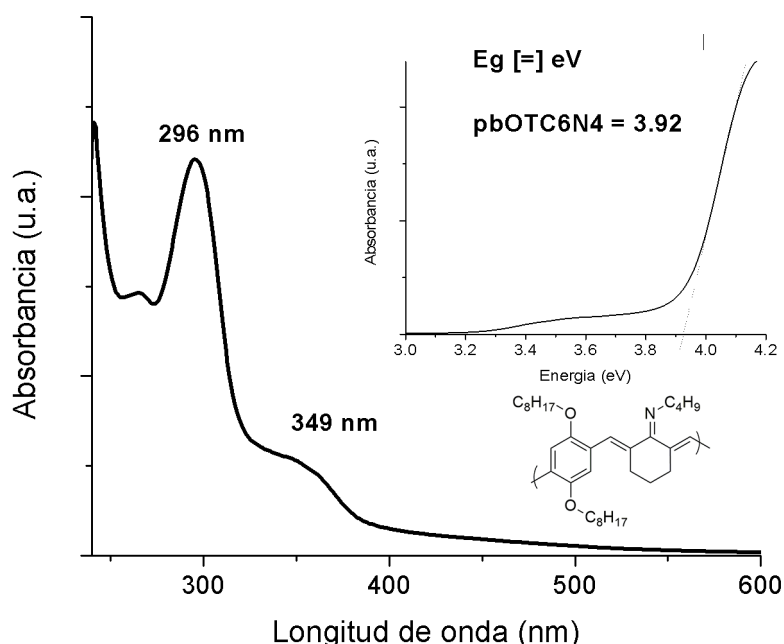


Figura 3.88. Espectro UV-Vis de pbOTC6N4 en THF a 0.01 mg / mL.

Inserto: Determinación de band gap óptico de la muestra.

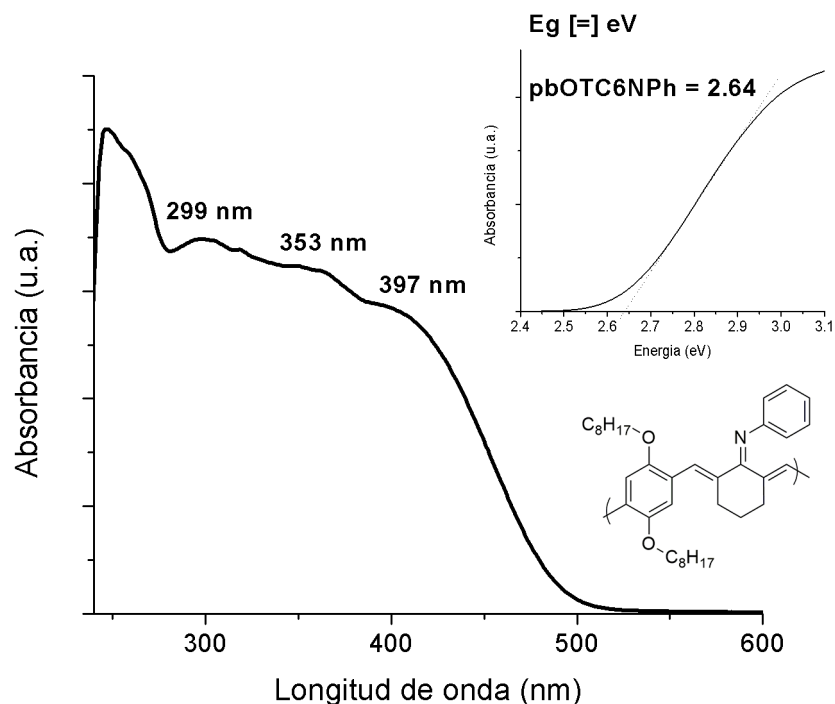


Figura 3.89. Espectro UV-Vis de pbOTC6NPh en THF a 0.01 mg / mL.

Inserto: Determinación de band gap óptico de la muestra.

Lo anterior sugiere que la muestra pbOTC6N4 es más propensa a la termodegradación, lo cual se ve reforzado por los espectros de PL obtenidos de dichos materiales (Figura 3.90 y Figura 3.91), donde la primer muestra mostró un marcado desplazamiento a longitudes de onda más cortas: 324 y 376 nm de excitación y emisión, respectivamente, para pbOTC6N4 contra 474 y 529 nm del polímero de partida. Por su parte pbOTC6NPh también exhibió un desplazamiento en el mismo sentido pero menos marcado que su contraparte: 382 y 493 nm de excitación y emisión respectivamente.

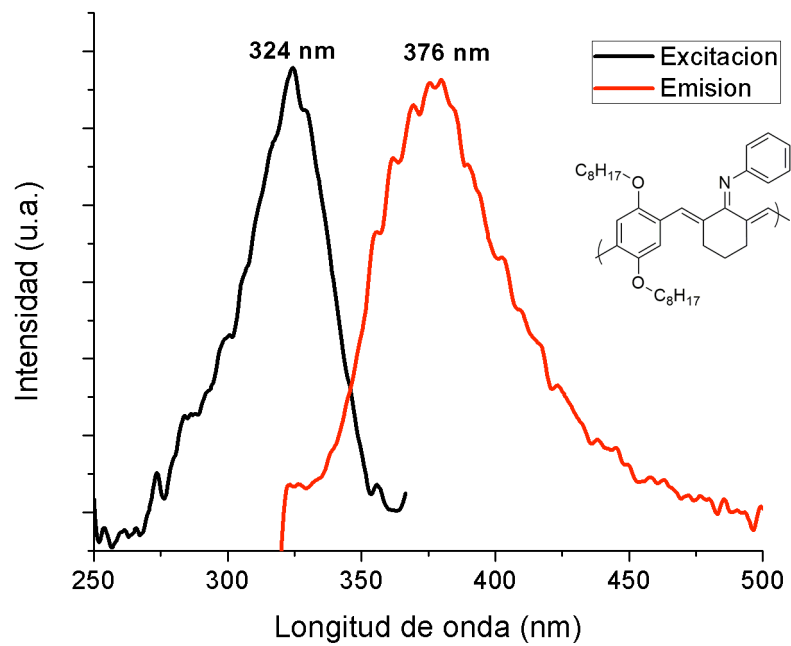


Figura 3.90. Espectro PL de pbOTC6NPh en THF a 0.01 mg / mL.

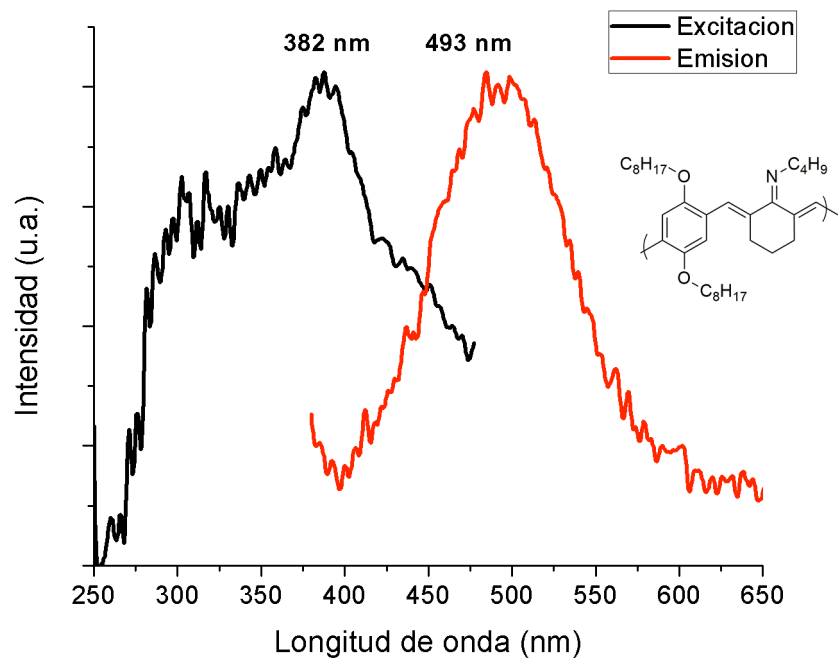


Figura 3.91. Espectro PL de pbOTC6N4 en THF a 0.01 mg / mL.

De igual manera, se determinaron las eficiencias cuánticas de los materiales obtenidos, con los valores calculados resumidos en la Tabla 3.27.

Tabla 3.27. QY de productos antes y después de modificación con aminas primarias.

Muestra	QY base (%)	QY –N4 (%)	QY –NPh (%)
pbOT11	1.48	1.22	1.30
pbOTC6	0.93	0.74	1.46

### 3.9 Preparación de polímeros conjugados modificados mediante la reacción con hidroxilamina.

El tercer tipo de modificación realizada sobre los polímeros de Claisen-Schmidt fue la reacción con hidroxilamina, con la finalidad de sustituir el grupo carbonilo por grupos oxima. Los materiales modificados de este modo se resumen en la Tabla 3.28.

Tabla 3.28. Listado de productos modificados con hidroxilamina.

Nomenclatura	Polímero base	Apariencia
pT11NOH	pT11	Hojuelas amarillas
pbOT11NOH	pbOT11	Resina amarillenta-naranja
pbOTC6NOH	pbOTC6	Resina naranja

#### 3.9.1 Caracterización estructural

El producto pT11NOH fue analizado mediante FT-IR y NMR  $^1\text{H}$ , y sus espectros se presentan en la Figura 3.92 y Figura 3.93.

En el espectro FT-IR se pueden apreciar las principales señales esperadas además de las usuales para este grupo de compuestos: en  $3398\text{ cm}^{-1}$  se observa una señal intensa correspondiente al enlace O-H de la oxima, mientras que en  $1658\text{ cm}^{-1}$  se encuentra el estiramiento del enlace C=N y en  $1112\text{ cm}^{-1}$  el estiramiento N-O. La

Tabla 3.29 resume las principales señales observadas para el compuesto, comparadas contra pT11.

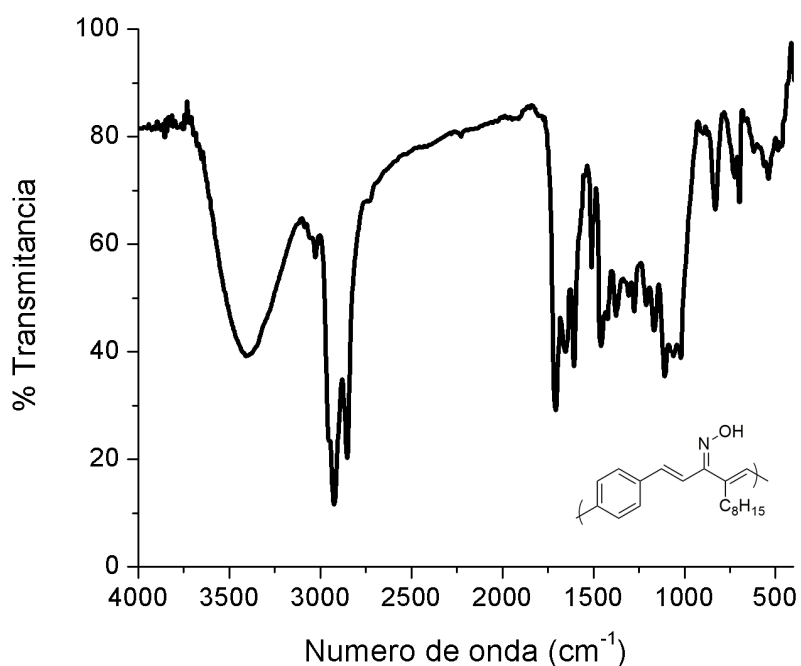


Figura 3.92. Espectro FT-IR de pT11NOH.

Tabla 3.29. Principales señales FT-IR identificadas en productos modificados con hidroxilamina

pT11 (cm <sup>-1</sup> )	pT11NOH (cm <sup>-1</sup> )	Asignación
3420	3398	O-H, estiramiento
2920	2931	C-H (metilo), estiramiento asimétrico
2850	2848	C-H (metileno), estiramiento asimétrico
1700	1700	C=O (carbonilo), estiramiento
-	1658	C=N (imino), estiramiento
1600	1604	C=C (conjugado), estiramiento

1425	1461	C-C=C (aromático), estiramiento
-	1112	N-O (oxima), estiramiento
719	696	C-H (aromático), flexión fuera de plano

A su vez, el espectro NMR  $^1\text{H}$  (Figura 3.93) de la muestra exhibe las señales previamente encontradas para este grupo de materiales, con un conjunto de señales entre 6 y 8 ppm correspondientes a grupos aromáticos y dobles enlaces y un segundo grupo entre 3 y 0.8 ppm para protones en carbonos alifáticos. Sin embargo, resalta la presencia de un singlete marcado en 1.42 ppm que pudiera originarse por el protón de la funcionalidad oxima.

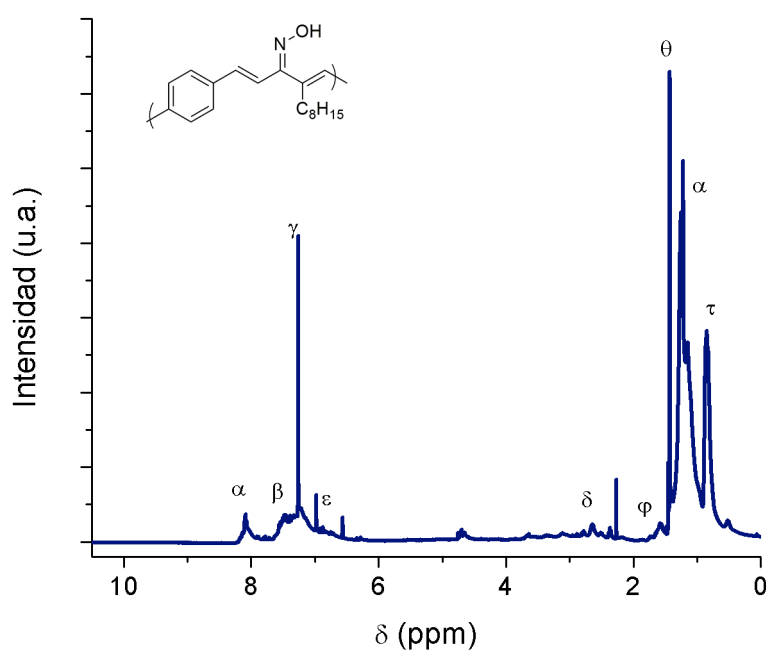


Figura 3.93. Espectro NMR  $^1\text{H}$  de pT11NOH

### 3.9.2 Propiedades optoelectrónicas



Los productos obtenidos se caracterizaron mediante UV-Vis y PL para determinar cambios en sus espectros de absorción y emisión.

La Figura 3.94 muestra el espectro UV-Vis de pT11NOH, donde puede verse que no hay un cambio significativo en el espectro de absorción. Sin embargo, el band gap óptico calculado tuvo un ligero aumento de 3.17 a 3.72 eV, posiblemente debido a una reducción en el tamaño de cadena debido a las condiciones de la reacción.

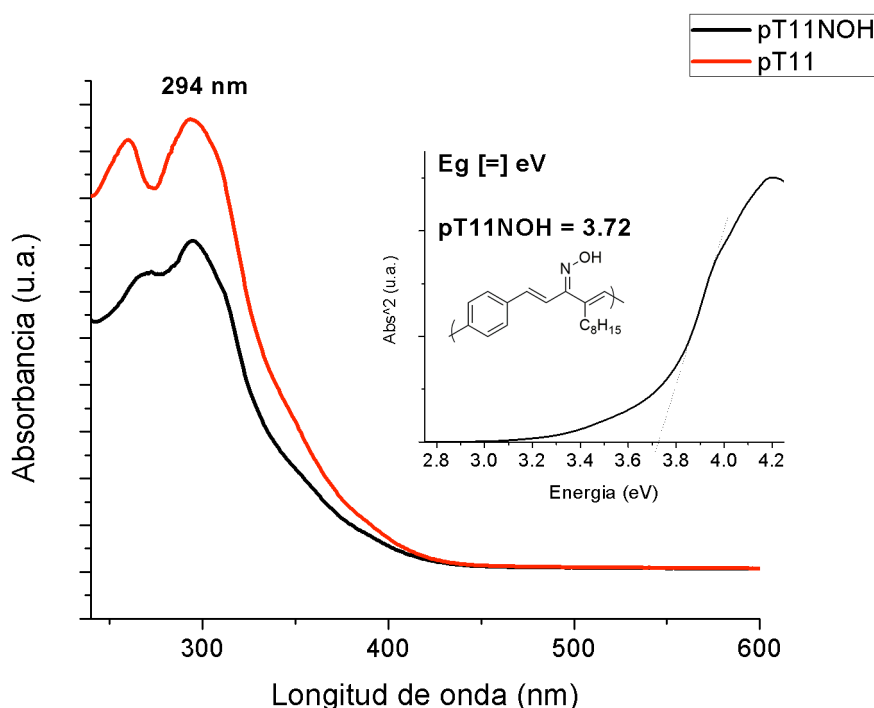


Figura 3.94. Espectro UV-Vis de pT11NOH en THF a 0.01 mg / mL.

Inserto: Determinación de band gap óptico de la muestra.

Los espectros de emisión y excitación máxima de pT11NOH se muestran en la Figura 3.95. Como se puede apreciar, la presencia de la funcionalidad oxima resulta en un desplazamiento de los máximos a valores de longitud de onda más grandes, con el máximo de excitación pasando de 361 nm a 454 nm y el de emisión de 409 a 524 tras la modificación.

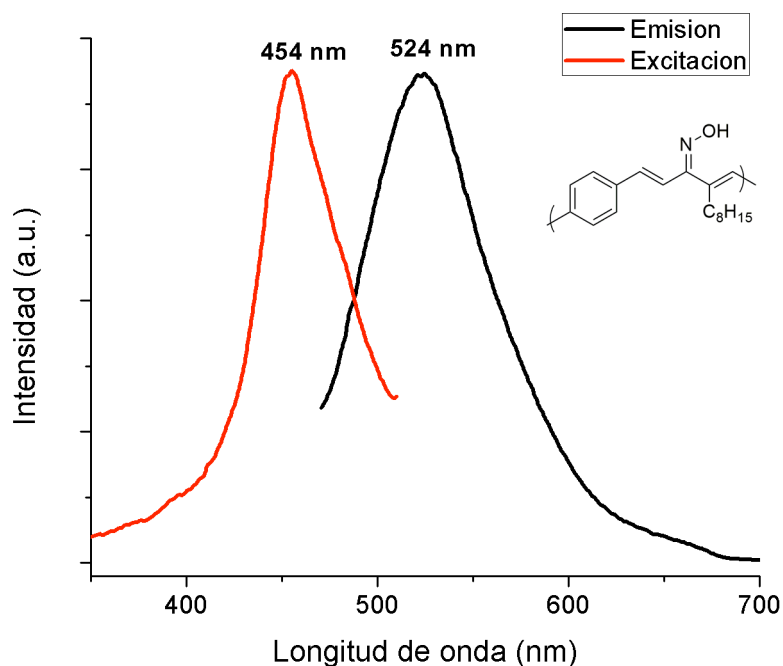


Figura 3.95. Espectro de PL de pT11NOH en THF a 0.01 mg / mL.

Por otro lado, los materiales pbOT11 y pbOTC6 también fueron modificados de la misma manera. En la Figura 3.96 se muestra el espectro UV-Vis de pbOT11NOH, como puede apreciarse, hay un ligero desplazamiento a valores de longitud de onda más cortos (354 nm en el polímero sin modificar a 342 nm) y una ligera disminución en el valor de  $E_g$  de 3.17 a 3.11 eV; sin embargo el perfil de absorción no se ve afectado significativamente.

En cambio, en la Figura 3.97 se muestra el espectro de pbOTC6, y como puede observarse, el desplazamiento es más notorio, con el máximo pasando de 415 nm a 335 nm y el  $E_g$  2.58 a 2.70 eV.

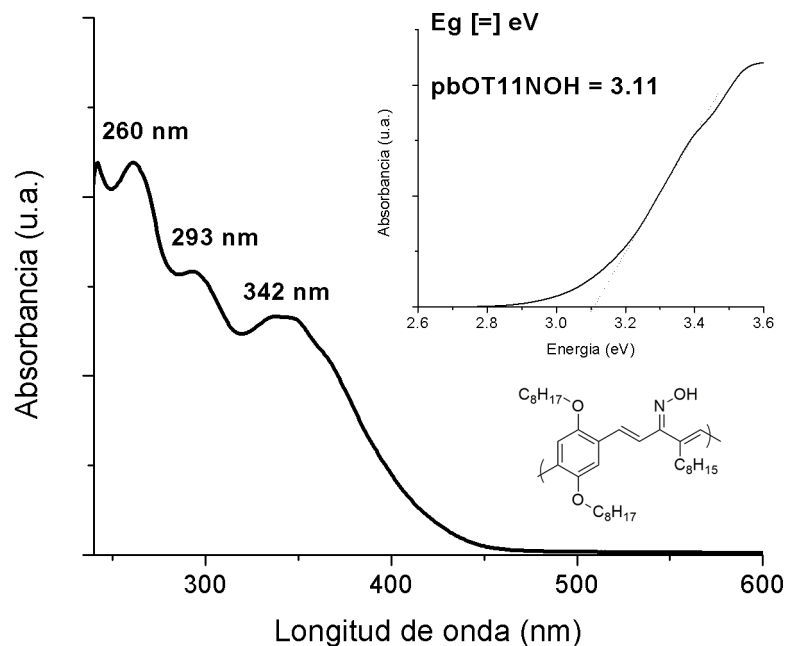


Figura 3.96. Espectro UV-Vis de pbOT11NOH en THF a 0.01 mg / mL.  
 Inserto: Determinación de band gap óptico de la muestra.

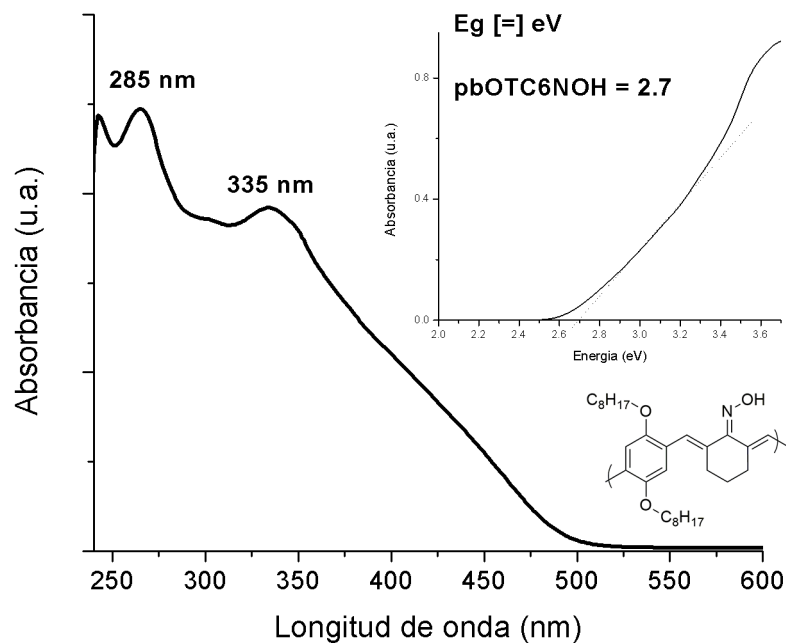


Figura 3.97. Espectro UV-Vis de pbOTC6NOH en THF a 0.01 mg / mL.  
 Inserto: Determinación de band gap óptico de la muestra.

En los espectros de emisión y excitación de los productos modificados, Figura 3.98 y Figura 3.99, se puede apreciar un desplazamiento significativo a valores de longitud de onda más cortos para ambas muestras, cuyos máximos de excitación son 331 y 361 nm para pbOT11NOH y pbOTC6NOH, respectivamente, comparado con 410 nm del polímero sin modificar. A su vez, los de emisión mostraron la misma tendencia, de 483 nm a 390 y 437 nm, respectivamente.

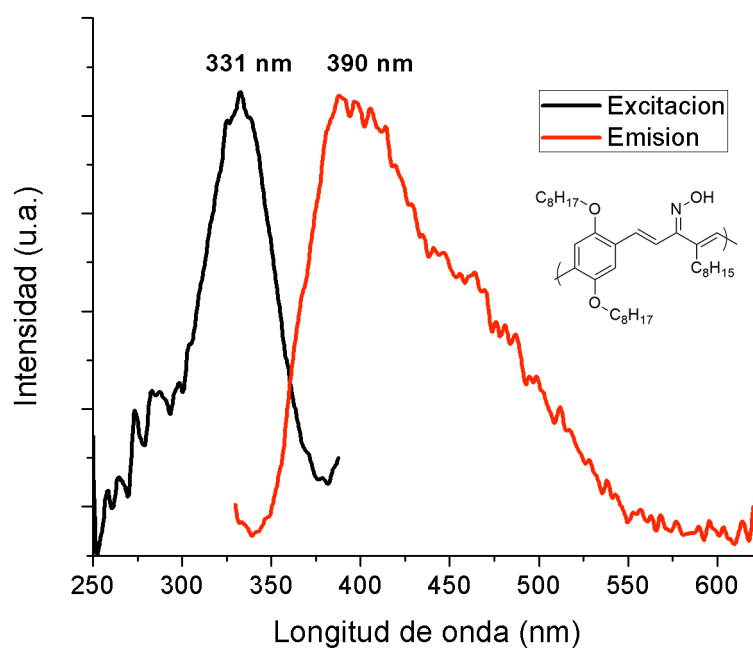


Figura 3.98. Espectro PL de pbOT11NOH en THF a 0.01 mg / mL.

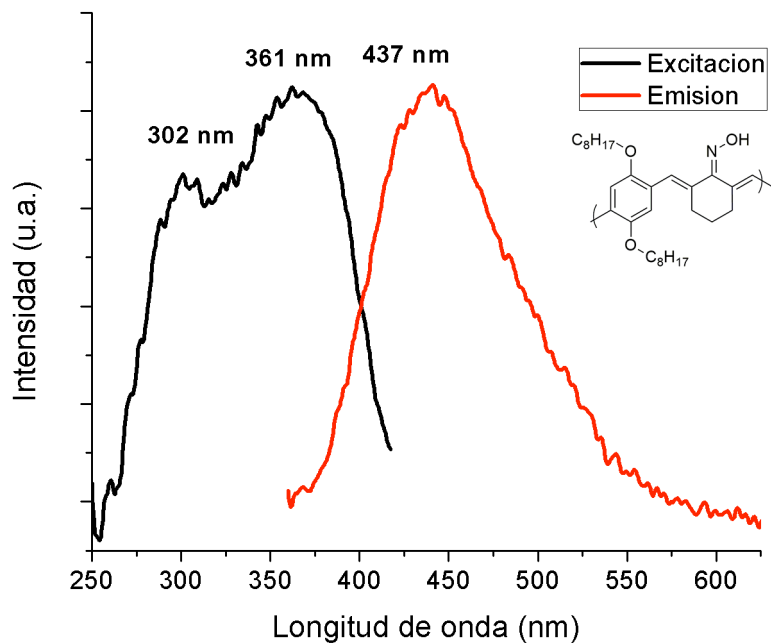


Figura 3.99. Espectro PL de pbOTC6NOH en THF a 0.01 mg / mL.

Finalmente, se determinó la eficiencia cuántica de ambas muestras, y se comparó con la de los polímeros sin modificar (Tabla 3.30). La modificación produjo un aumento en la eficiencia para la muestra pbOT11; sin embargo, el efecto contrario se observó para pbOTC6, lo cual puede deberse a una mayor termodegradación durante la reacción que pudiera haber dañado la cadena.

Tabla 3.30. QY de productos antes y después de modificarlos con hidroxilamina

Muestra	QY base (%)	QY –NOH (%)
pbOT11	1.48	2.78
pbOTC6	0.93	0.68

## CAPÍTULO 4

### CONCLUSIONES

Se obtuvieron materiales conjugados utilizando la reacción de condensación aldólica cruzada, también conocida como de Claisen-Schmidt, entre dialdehídos impedidos y distintas cetonas. Los productos obtenidos presentaron polidispersidades entre 1 y 2, sugerente de una reacción tipo policondensación.

Asimismo, se estudiaron los efectos de diversos cambios en la estructura base de la cadena conjugada, tales como el uso de isómeros del dialdehído, la longitud, ubicación y tipo de cadena lateral presente y la presencia de heteroátomos en la estructura.

Se encontró que el tipo de isómero de dialdehído limita el crecimiento de la cadena polimérica, resultando en cadenas más cortas y con propiedades optoelectrónicas más pobres cuando se utilizó el isómero *orto*-; mientras que las cadenas más largas y con mejores propiedades optoelectrónicas se obtuvieron con el isómero *para*-.

A su vez, la cadena lateral influyó significativamente en las propiedades de los materiales obtenidos, encontrándose una solubilidad parcial a partir de una cadena lateral con cinco carbonos (2-octanona) y una solubilidad completa con cadenas laterales de ocho carbonos en adelante (2-undecanona y 2-dodecanona). Esto permitió que la reacción de polimerización procediera a mayores pesos, resultando en cadenas más largas, con mejores propiedades ópticas y band gaps más bajos.

Por otro lado, la presencia de heteroátomos como grupos colgantes en la cadena principal tuvo efectos diversos, dependiendo del tipo de heteroátomo. Se encontró que los grupos colgantes cloro tuvieron un efecto perjudicial en la emisión de los productos obtenidos; mientras que los grupos hidroxilo mejoraron las propiedades de emisión con respecto a un polímero de referencia

sin grupos colgantes. En ninguno de los casos la presencia del heteroátomo tuvo un efecto notable en la solubilidad de las muestras.

Aprovechando la reactividad de los grupos hidroxilo y su efecto en las propiedades optoelectrónicas, se logró también demostrar la posibilidad de obtener polímeros con cadenas laterales alcoxílicas generadas *in situ* durante la polimerización a través de la reacción de Williamson. Para tal fin, se analizaron dos rutas posibles, utilizando hidroxiacetona y cloroacetona, resultando la segunda en un producto con más cadenas laterales alcoxílicas y mejores propiedades optoelectrónicas.

Además, se encontró que la presencia de cadenas laterales alcoxílicas en el anillo aromático del dialdehído mejoró considerablemente las propiedades ópticas de los productos obtenidos, desplazando hacia longitudes de onda más cortas los espectros de emisión. Fue posible demostrar que estos efectos se pueden combinar con los resultantes de la sustitución de las cetonas, permitiendo una mayor manipulación de las propiedades optoelectrónicas de los materiales resultantes.

Adicionalmente, se modificaron productos selectos mediante reacciones de Wittig, con aminas y con hidroxilamina, con el fin de sustituir los dobles enlaces  $C=O$  por dobles enlaces  $C=C$  y  $C=N$  que permitieran incrementar la conjugación de la estructura y eliminar un grupo que pudiera afectar adversamente las propiedades ópticas de los materiales de partida. En todos los casos, se encontró que las reacciones procedían satisfactoriamente; sin embargo, en ningún caso se logró eliminar por completo el grupo carbonilo, en gran medida debido a la escisión de las cadenas poliméricas durante la reacción, lo cual produjo nuevos grupos carbonilo.

Aun así, se encontró que la sustitución por enlaces  $C=N$  resultó en desplazamientos del band gap a valores menores cuando se utilizó una amina aromática, mientras que cuando se utilizó hidroxilamina éste aumentó ligeramente. Además, se encontró que la eficiencia cuántica se vio

adversamente afectada por las modificaciones, salvo en el caso de la modificación de pbOT11NOH, la cual presentó un ligero aumento.

Es de interés recalcar que la reacción de Wittig demostró tener el mayor impacto en las eficiencias cuánticas de los materiales obtenidos a pesar de haber presentado también ruptura de las cadenas poliméricas, aumentando esta desde valores por debajo del límite de detección hasta valores entre 7 y 40% dependiendo de la muestra.

De entre los productos modificados mediante la reacción de Wittig, las muestras pbOT03OR8 y pbOT03OR12 exhibieron la mayor eficiencia cuántica de todas las muestras, siendo así candidatos atractivos para la elaboración de PLEDs, debido a la sinergia entre la presencia de una mayor cantidad de grupos laterales oxigenados y la mayor conjugación de los grupos aromáticos introducidos mediante la modificación post-síntesis.

### **Trabajo a futuro:**

Finalmente, los resultados obtenidos abren las puertas para una variedad de proyectos, entre los cuales se destaca la exploración de una mayor diversidad de iluros de fosfonio aromáticos y aminas primarias con los cuales se pueda modificar a los productos obtenidos, al igual que de los alcoholes utilizados en la elaboración de los polímeros con cadenas laterales alcoxílicas, donde se cuenta con una amplia gama de materias primas disponibles.

Más allá de la síntesis orgánica y la elaboración de PLEDs, los productos ya obtenidos también están siendo explorados en la preparación de materiales compuestos, donde se busca acoplar sus propiedades optoelectrónicas con las propiedades magnéticas o piezoeléctricas de otro material y como pigmentos o cargas en otros materiales como el poliestireno o el acrílico.



## **ANEXOS**

## ANEXO I

### CURVAS DE CALIBRACIÓN PARA DETERMINACION DE EFICIENCIA CUÁNTICA

Las eficiencias cuánticas de los materiales obtenidos se determinaron mediante comparación con sulfato de quinina (QS) en ácido sulfúrico concentración 0.1 N.

Para llevar a cabo la cuantificación, se prepararon disoluciones tanto del polímero (en THF grado espectroscópico) como de la referencia y se ajustaron a un valor de absorbancia de 0.1 en la longitud de onda 10 nm por debajo del máximo de absorción de la muestra. Una vez obtenida las soluciones, se obtuvieron los espectros de emisión de las muestras a los mismos valores de longitud de onda indicados.

Posteriormente, las muestras fueron progresivamente diluidas en sus respectivos solventes hasta valores de absorbancia de 0.08, 0.06, 0.04 y 0.02 y sus espectros de emisión obtenidos, para finalmente, graficar la absorbancia contra la integral de los espectros de emisión de cada compuesto y, mediante regresión lineal, determinar la pendiente de cada curva.

Las pendientes de cada curva, junto con los índices de refracción de los solventes utilizados y la eficiencia cuántica de la referencia (0.54)<sup>[85]</sup> se utilizan para determinar la eficiencia cuántica de la muestra mediante la siguiente ecuación; donde los subíndices ST y X hacen referencia al estándar y a la muestra, respectivamente.

$$\Phi_X = \Phi_{ST} \left( \frac{\text{Grad}_X}{\text{Grad}_{ST}} \right) \left( \frac{\eta_X^2}{\eta_{ST}^2} \right)$$

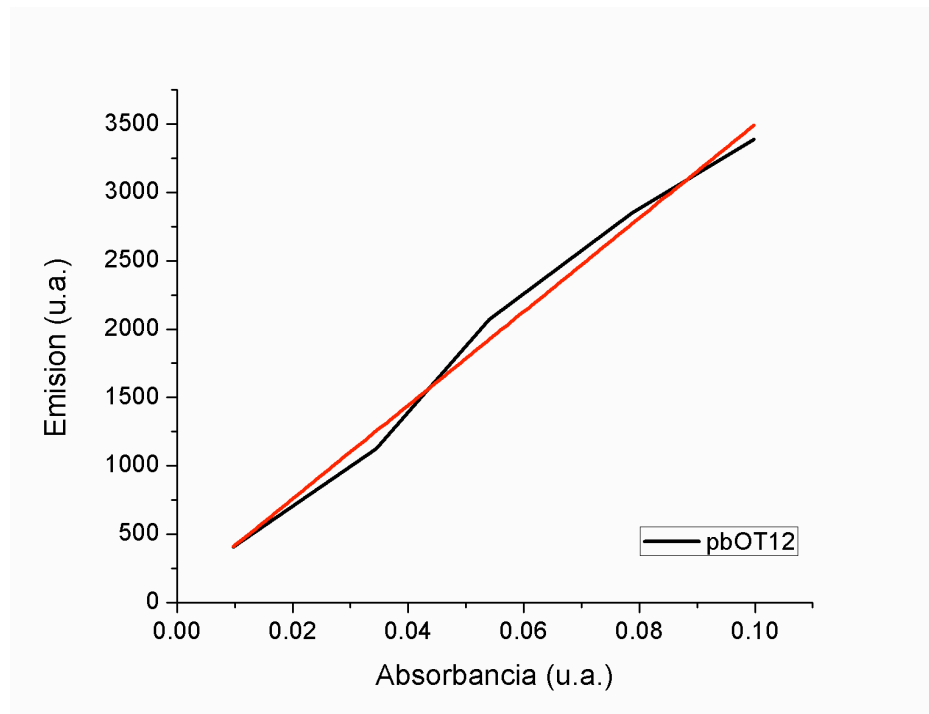


Figura A. 1. Curva Absorbancia - Emisión para pbOT12 en THF

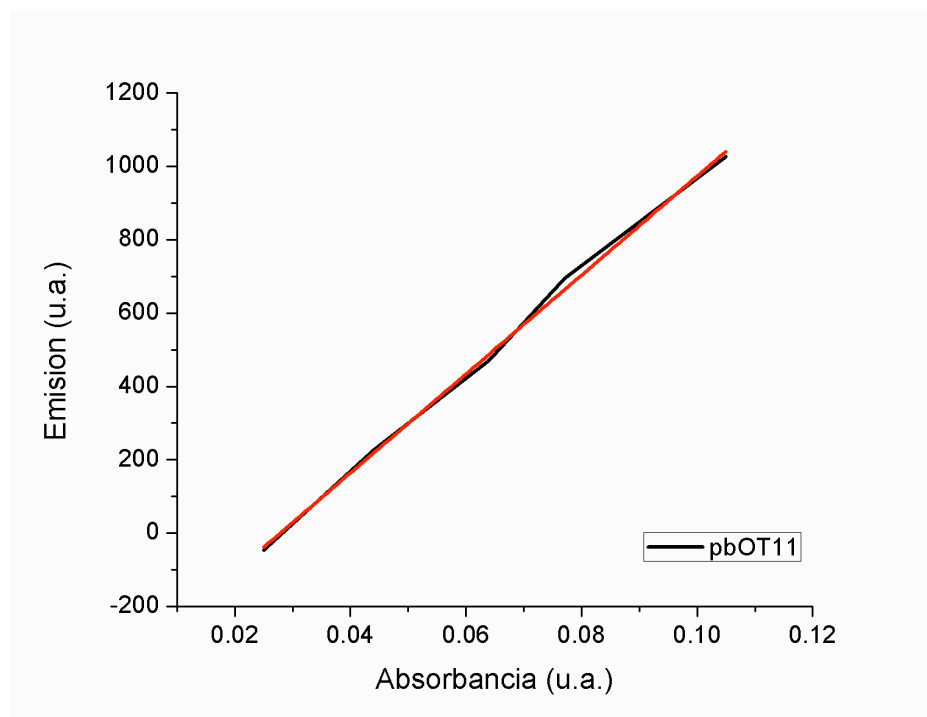


Figura A. 2 Curva Absorbancia – Emisión para pbOT11 en THF

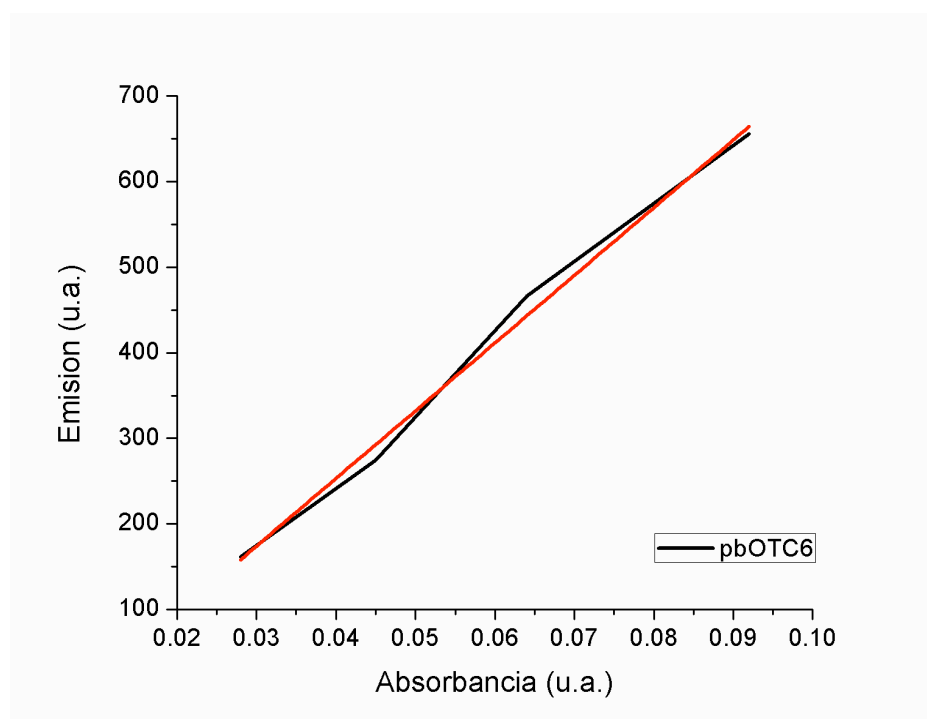


Figura A. 3. Curva Absorbancia - Emisión para pbOTC6 en THF.

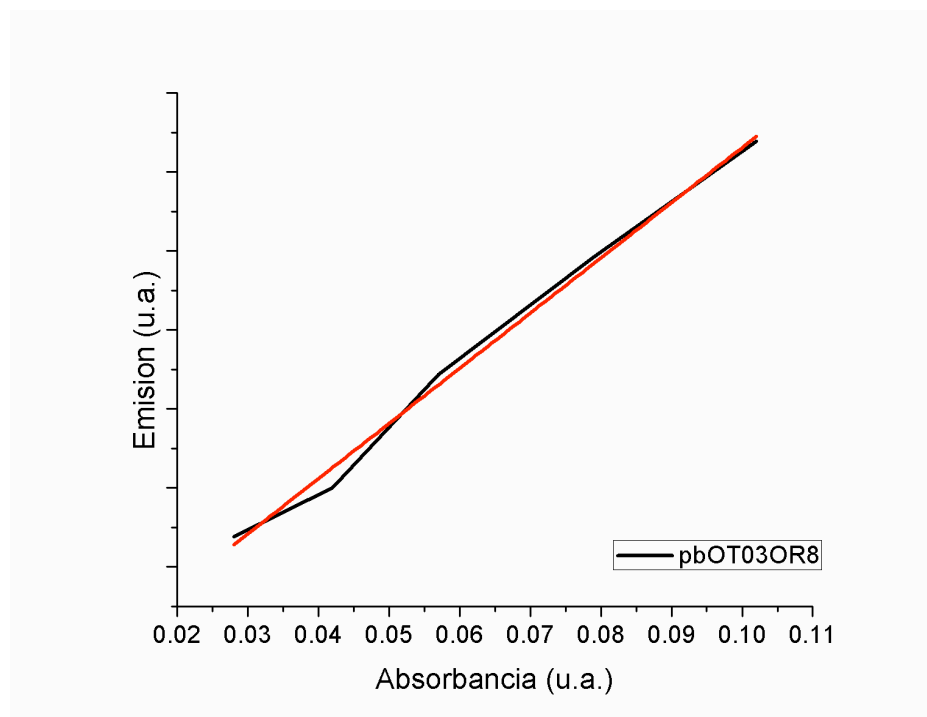


Figura A. 4. Curva Absorbancia - Emisión para pbOT03OR8 en THF.

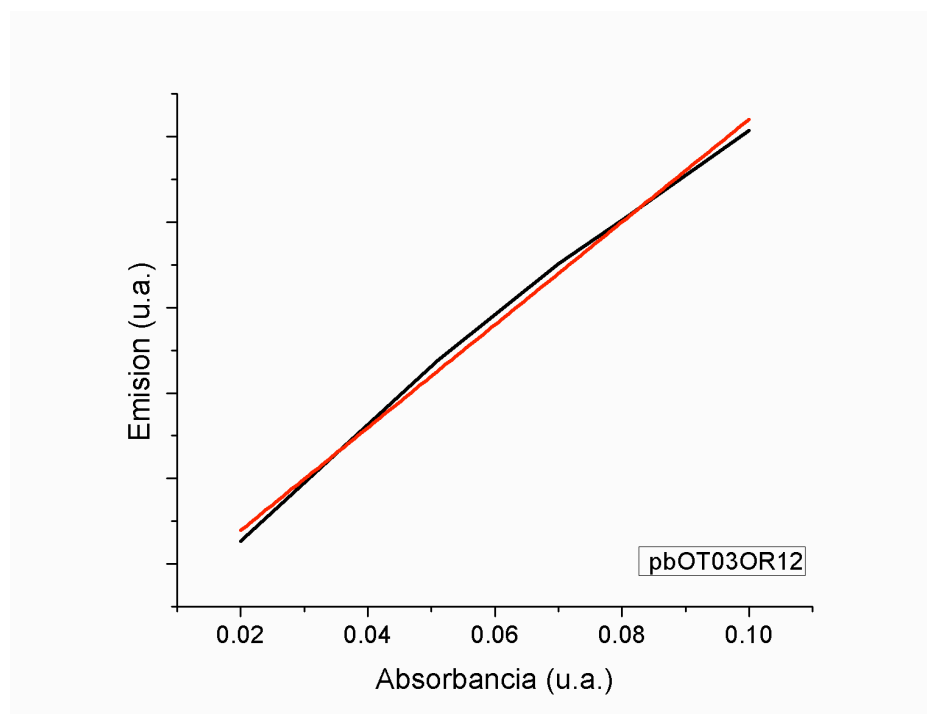


Figura A. 5. Curva Absorbancia – Emisión para pbOT03OR12 en THF.

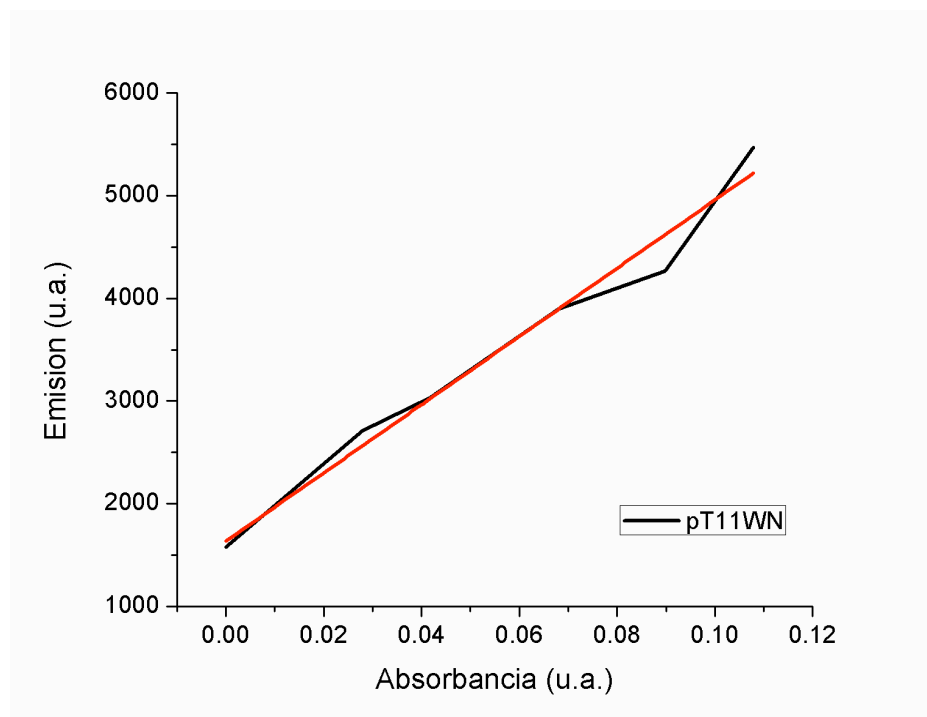


Figura A. 6. Curva Absorbancia – Emisión para pT11WN1 en THF.

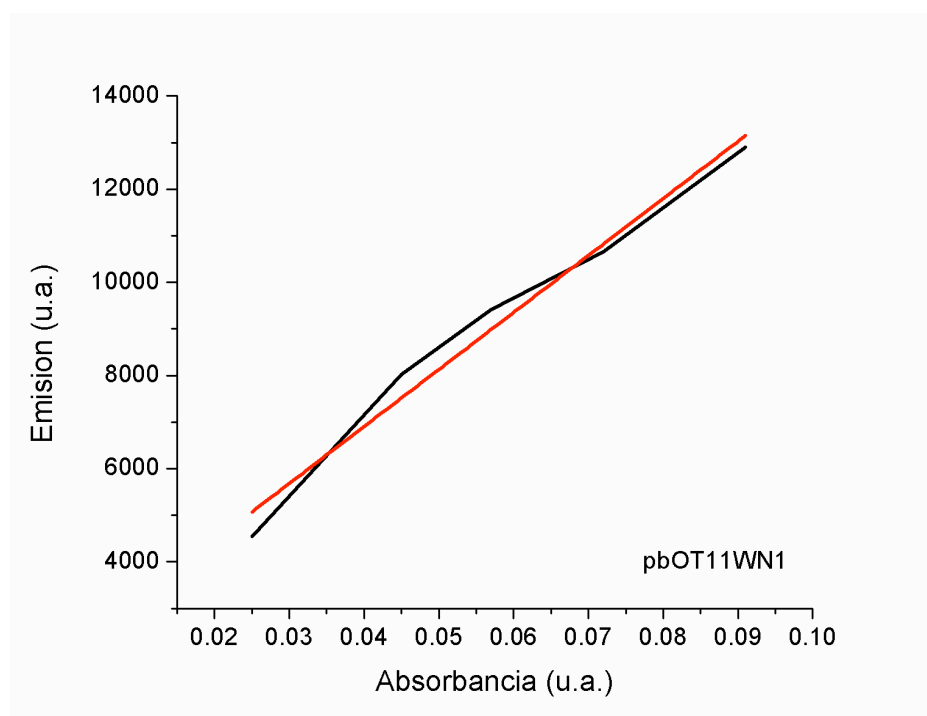


Figura A. 7. Curva Absorbancia – Emisión para pbOT11WN1 en THF.

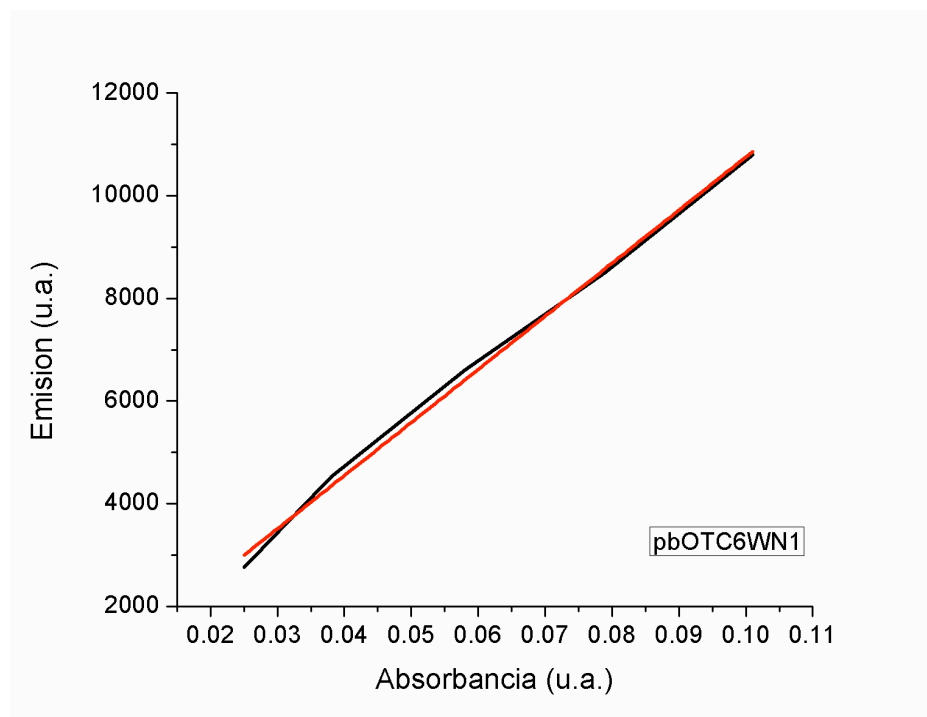


Figura A. 8. Curva Absorbancia – Emisión para pbOTC6WN1 en THF.

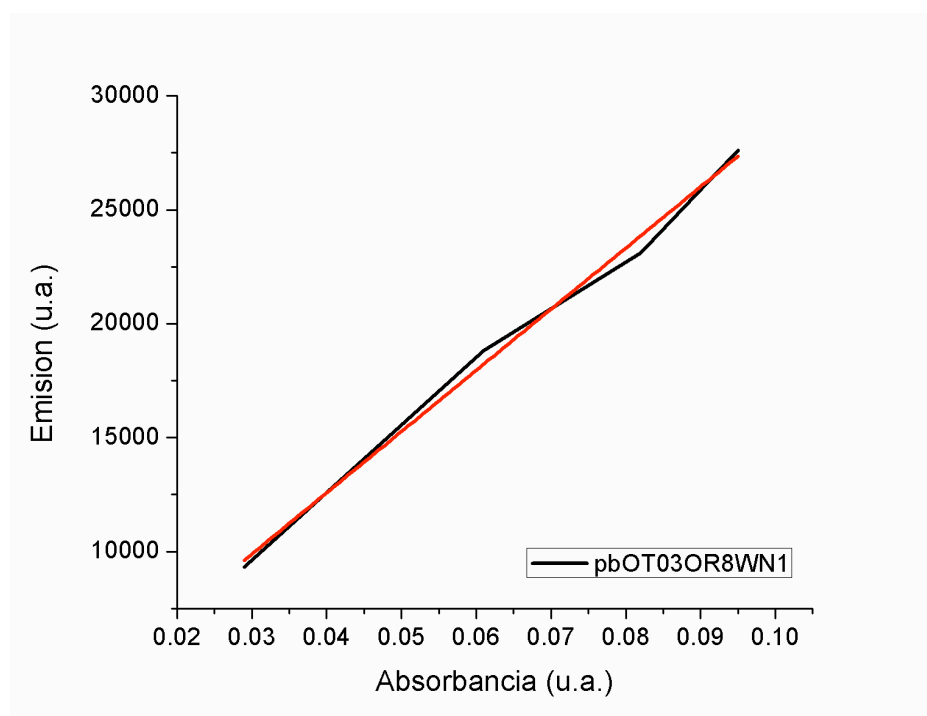


Figura A. 9. Curva Absorbancia – Emisión para pbOT03OR8WN1 en THF.

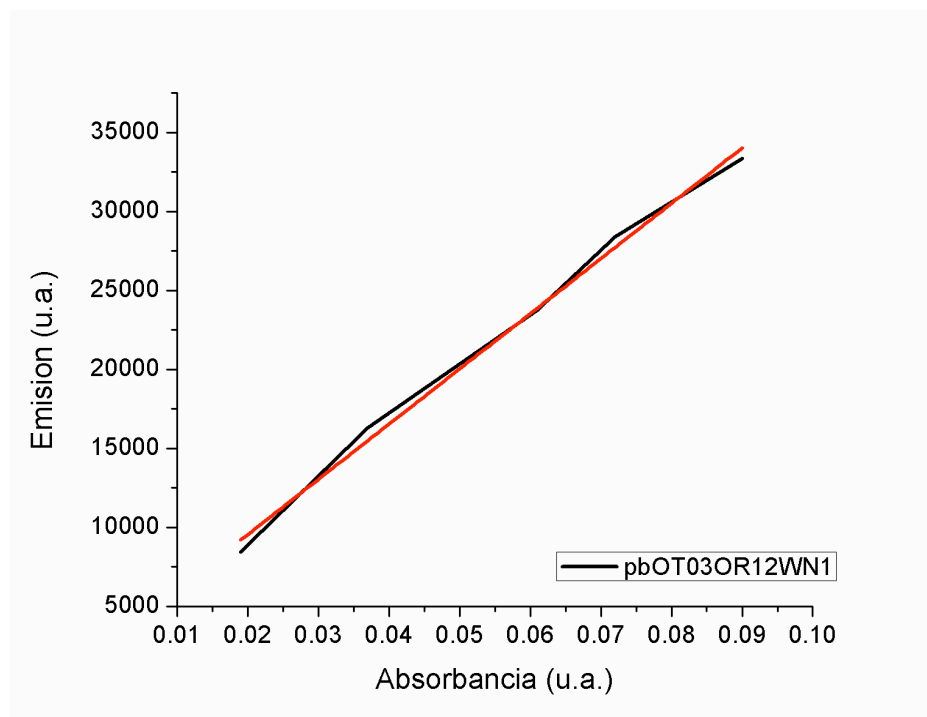


Figura A. 10. Curva Absorbancia – Emisión para pbOT03OR12WN1 en THF.

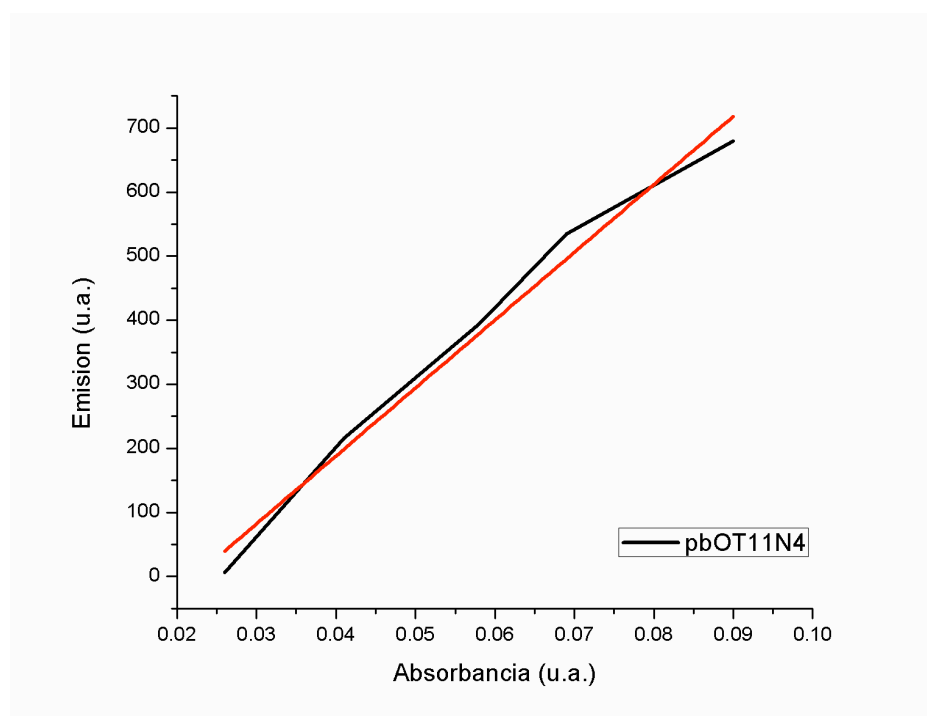


Figura A. 11. Curva Absorbancia – Emisión para pbOT11N4 en THF.



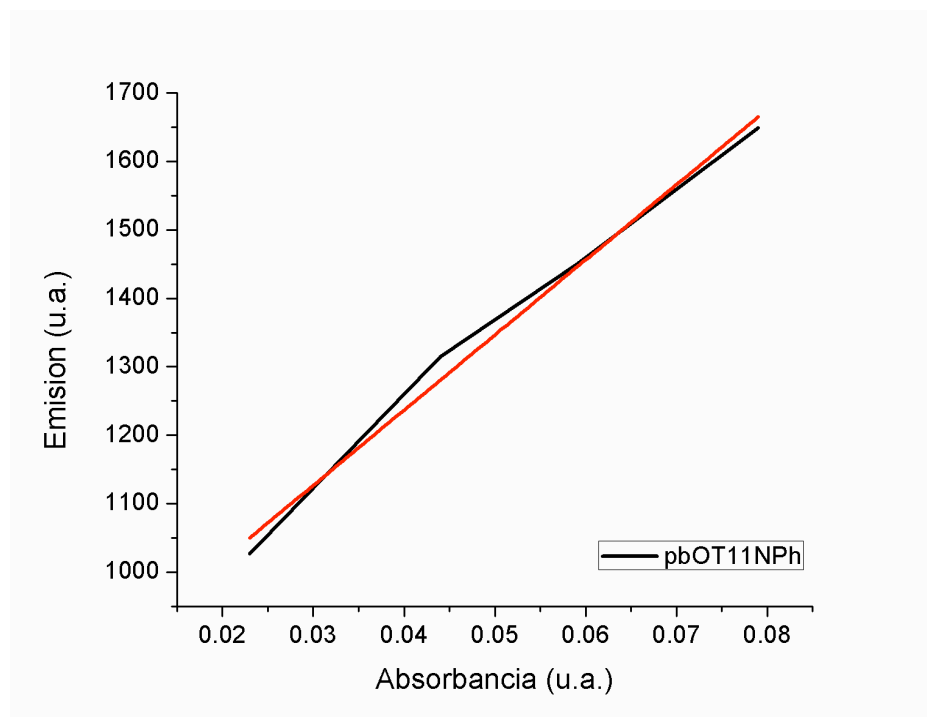


Figura A. 12. Curva Absorbancia – Emisión para pbOT11NPh en THF.

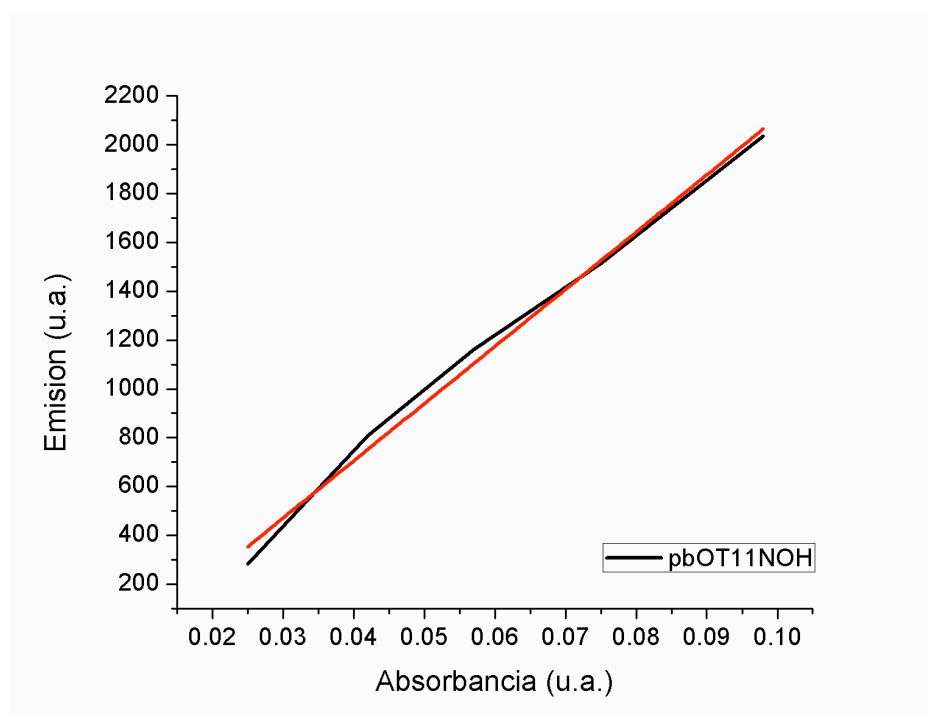


Figura A. 13. Curva Absorbancia – Emisión para pbOT11NOH en THF.

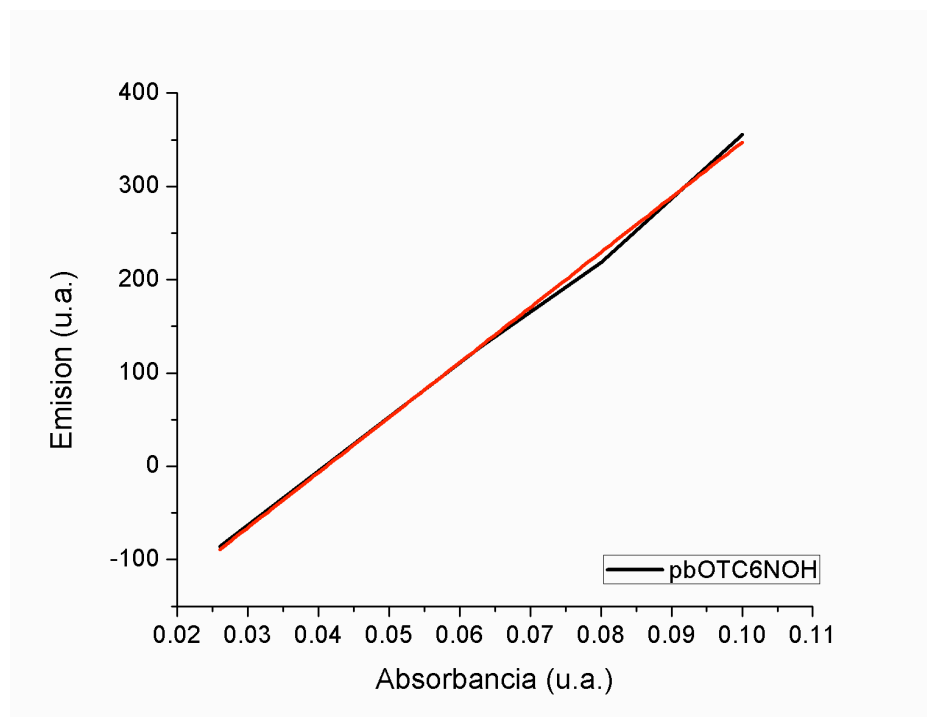


Figura A. 14. Curva Absorbancia – Emisión para pbOTC6NOH en THF.

# ANEXO II

## TÍTULOS DE PATENTES



### TÍTULO DE PATENTE No. 368033

**Titular(es):** UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

**Domicilio:** Av. Pedro de Alba S/N, Torre de Rectoría, Ciudad Universitaria, 66455, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, MÉXICO

**Denominación:** MÉTODO PARA LA OBTENCIÓN DE POLÍMEROS Y OLIGÓMEROS CONJUGADOS CON CADENAS ALIFÁTICAS LATERALES MEDIANTE LA CONDENSACIÓN ALDÓLICA CRUZADA, CON PROPIEDADES FOTOLUMINISCENTES Y DE ALTA SOLUBILIDAD.

**Clasificación:** **CIP:** C07C45/00; C08L25/00; C09K11/06; H05B33/00  
**CPC:** C07C45/00; C08L25/00; C09K11/06; H05B33/00

**Inventor(es):** MANUEL ALEJANDRO GONZÁLEZ ABREGO; VIRGILIO ANGEL GONZÁLEZ GONZÁLEZ; KAREN ADRIANA BUSTOS TORRES; \*

### SOLICITUD

**Número:**  
MX/a/2014/016102

**Fecha de Presentación:**  
19 de Diciembre de 2014

**Hora:**  
16:47

**Vigencia:** Veinte años

**Fecha de Vencimiento:** 19 de diciembre de 2034

**Fecha de Expedición:** 9 de septiembre de 2019

La patente de referencia se otorga con fundamento en los artículos 1º, 2º fracción V, 6º fracción III, y 59 de la Ley de la Propiedad Industrial.

De conformidad con el artículo 23 de la Ley de la Propiedad Industrial, la presente patente tiene una vigencia de veinte años improrrogables, contada a partir de la fecha de presentación de la solicitud y estará sujeta al pago de la tarifa para mantener vigentes los derechos.

Quien suscribe el presente título lo hace con fundamento en lo dispuesto por los artículos 6º fracción III, 7º BIS 2 y 59 de la Ley de la Propiedad Industrial; artículos 1º, 3º, 4º, 5º fracción V inciso a), sub inciso ii), 4º y 12º fracciones I y III del Reglamento del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial; artículos 1º, 3º, 4º, 5º fracción V inciso a), sub inciso ii), 16 fracciones I y III y 30 del Estatuto Orgánico del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial; 1º, 3º y 5º inciso a) y antepenúltimo párrafo, del Acuerdo que delega facultades en los Directores Generales Adjuntos, Coordinador, Directores Divisionales, Titulares de las Oficinas Regionales, Subdirectores Divisionales, Coordinadores Departamentales y otros subalternos del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial.

El presente oficio se signa con firma electrónica avanzada (FIEL), con fundamento en los artículos 7 BIS 2 de la Ley de la Propiedad Industrial; 3o de su Reglamento, y 1 fracción III, 2 fracción V, 26 BIS y 26 TER del Acuerdo por el que se establecen los lineamientos para el uso del Portal de Pagos y Servicios Electrónicos (PASE) del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial, en los trámites que se indican.

### SUBDIRECTORA DIVISIONAL DE EXAMEN DE FONDO DE PATENTES ÁREAS BIOTECNOLÓGICA, FARMACÉUTICA Y QUÍMICA

#### EMELIA HERNÁNDEZ PRIEGO



Cadena Original:  
EMELIA HERNANDEZ PRIEGO|00001000000405397295|Servicio de Administración Tributaria|56||MX/2019/82864|MX/a/2014/016102|Título de patente normal|1223|GAGV|Pág(s) 2|bkUuxO6a5UukmYnmwchbxtJxvU=

Sello Digital:  
HHqll/TGnQrB45MmQC2yJmEieRhU7diyaLNUHqpVaA3umJq++mYq+4DPKNg4MMYHKcA2RU450ARcmPTpH0LGNtgdg  
WWk3/i2knJe1Y1TOMrg2iz82qDz1Jy/qdBfkj0OempSUCXKzRjM7FVdaG/SGrHF2jk5mTGMgLLdMBdqNupEDQoeH  
6wgOTXQhlmuaYrA+nnSRGc6HVsiqb19zG6JQAYFubxx/5Ma7o9kaJ6AWcf62aBWAXMb7qDTm69r02ntlCmMIO1ir  
LEVpNxF5Z00EDm5Lr0wni0wWL+U3q/OpqWUvHa/BGcN14UIEKMOA8HVTzm7vz/QLGx6+A==

\* Información adicional en la siguiente página.

Arenal 550, Santa María Tepepan, Xochimilco, C.P. 16020, CDMX.  
[www.gob.mx/impi](http://www.gob.mx/impi)

Creatividad para el Bienestar



MX/2019/82864

2020, Año de Leona Vicario, Benemérita Madre de la Patria



**DIRECCIÓN DIVISIONAL DE PATENTES**  
**SUBDIRECCION DIVISIONAL DE EXAMEN DE FONDO DE**  
**PATENTES AREAS BIOTECNOLOGICA, FARMACEUTICA Y**  
**QUIMICA**  
**COORDINACION DEPARTAMENTAL DE EXAMEN DE FONDO**  
**AREA QUIMICA**

Certificado de acuse  
de recibo registro(s):  
MX/E/2019/081572

Expediente de Patente MX/a/2014/016094

**Asunto:** Procede el otorgamiento.

Ciudad de México, a 19 de marzo de 2020.

Lorena Nohemí GONZÁLEZ PACHECO  
Apoderado de  
UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON  
Av. Pedro de Alba S/N, Torre de Rectoría, Piso 4  
Col. Ciudad Universitaria  
66455, San Nicolas de los Garza, Nuevo León, México

No. Folio: 25005

REF: Su solicitud No. MX/a/2014/016094 de Patente presentada el 19 de diciembre de 2014.

En relación con la solicitud arriba indicada, comunico a usted que una vez satisfecho lo dispuesto en los arts. 38, 50 y 52 de la Ley de la Propiedad Industrial (LPI), se ha efectuado el examen de fondo previsto por el artículo 53 de la citada Ley y se cumplen los requisitos establecidos por los artículos 16 y demás relativos de dicha Ley y su Reglamento por lo que es procedente el otorgamiento de la patente respectiva. En consecuencia, de acuerdo con el artículo 57 de la LPI, se le requiere para que efectúe el pago por la expedición del título y las anualidades correspondiente a este año calendario y las de los cuatro siguientes, efectuándose por quinquenios y por año calendario completo, pudiendo pagar dos o más quinquenios en forma anticipada, de conformidad con el tercero y cuarto párrafos del artículo segundo de las Disposiciones Generales de la tarifa vigente y exhiba el comprobante de pago correspondiente a fin de expedirle el Título de Patente.

Para cumplir lo anterior, se le concede un plazo de dos meses, contado a partir del día hábil siguiente a la fecha en que se le notifique el presente oficio en términos de lo dispuesto por el artículo 184 de la LPI, mismo que podrá extenderse por un plazo adicional de dos meses conforme lo señala el artículo 58 de la LPI, comprobando el pago del artículo 31 de la tarifa vigente por cada mes adicional, apercibido que de no hacerlo dentro del plazo inicial o adicional antes precisados, su solicitud se considerará abandonada.



MX/2020/25005

[www.gob.mx/impi](http://www.gob.mx/impi)

Arenal No. 550, Pueblo Santa María Tepepan, Ciudad de México, C.P. 16020. CDMX  
Creatividad para el Bienestar



**2020**  
**LEONA VICARIO**  
BENEMÉRITA MADRE DE LA PATRIA



**ECONOMÍA**  
SECRETARÍA DE ECONOMÍA



**IMPI**  
INSTITUTO MEXICANO  
DE LA PROPIEDAD  
INDUSTRIAL

**DIRECCIÓN DIVISIONAL DE PATENTES**  
**SUBDIRECCION DIVISIONAL DE EXAMEN DE FONDO DE**  
**PATENTES ÁREAS BIOTECNOLÓGICA, FARMACEÚTICA Y**  
**QUÍMICA**  
**COORDINACIÓN DEPARTAMENTAL DE EXAMEN DE FONDO**  
**ÁREA QUÍMICA**

La suscrita autoridad firma el presente oficio con fundamento en los artículos 6° fracciones III y XI y 7° bis 2 de la Ley de la Propiedad Industrial; artículos 1°, 3° fracción V inciso a) sub inciso ii) primer guión, 4° y 12° fracciones I, II, III, IV y VI del Reglamento del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial; artículos 1°, 3°, 5° fracción V inciso a) sub inciso ii) primer guión, 16 fracciones I, II, III, IV y VI y 30 del Estatuto Orgánico del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial; 1°, 3° y 5° incisos d), e) e i) y penúltimo párrafo del Acuerdo que delega facultades en los Directores Generales Adjuntos, Coordinador, Directores Divisionales, Titulares de las Oficinas Regionales, Subdirectores Divisionales, Coordinadores Departamentales y otros subalternos del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial.

El presente documento electrónico ha sido firmado mediante el uso de la firma electrónica avanzada por el servidor público competente, amparada por un certificado digital vigente a la fecha de su elaboración, y es válido de conformidad con lo dispuesto en los artículos 7 y 9 fracción I de la Ley de Firma Electrónica Avanzada y artículo 12 de su Reglamento.

El presente documento electrónico, su integridad y autoría, se podrá comprobar en [www.gob.mx/impi](http://www.gob.mx/impi).

Asimismo, se emitió conforme lo previsto por los artículos 1° fracción III; 2° fracción VI; 37, 38 y 39 del Acuerdo por el que se establecen los Lineamientos en materia de Servicios Electrónicos del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial, en los trámites que se indican.

**ATENTAMENTE**  
**COORDINADOR DEPARTAMENTAL DE**  
**EXAMEN DE FONDO ÁREA QUÍMICA**  
**OCIEL ESAÚ ANDRADE MENESES**

OEAM/SJC/2020



Cadena Original  
OCIEL ESAU ANDRADE MENESES|00001000000405419968|Servicio de  
Administración Tributaria|1698|QUI|MX/2020/25005|MX/a/2014/016094|Cita a  
pago LPI|214|SJC|Pág(s) 2|QnSKD7mwNrRLXWkav4QZqE+P2WY=

Sello Digital  
LWYb7ShNFdez6KkJ+94rPF8sQdeJD7gLUrKv4MBa+GVGN/u9i9sk0yAHJWIG  
pCokPch0TWOxP14cEx9SLcyFC2TcYg/iwmWIZ7sCtVRPWFxupF0pRKIXcU6c  
BbiKlaeutpiWso+7yN/qHOdYd7I9BOZd5aIKrHdTbohHTWYiEoVxiVqCFAUh  
GCLR3iSkToSutvMhwdwdt/KcQKV0PpSxAGCfolrgYCgMWWSh9GXXMkMxYG  
o2  
qHTNVz8vaAT9glGjUhrFC+9cZRFg+K+vdgkRrWYrHcQwaAgbR7fD8k949uyq  
8O1DBO/SztpRJdxVkdDt5S1L5e7b3wZz9xLJYOEZfQ==

MX/2020/25005

Pág. 2



**2020**  
AÑO DE  
**LEONA VICARIO**  
BENEMÉRITA MADRE DE LA PATRIA



**DIRECCIÓN DIVISIONAL DE PATENTES**  
**SUBDIRECCIÓN DIVISIONAL DE EXAMEN DE FONDO DE**  
**PATENTES ÁREAS BIOTECNOLÓGICA, FARMACÉUTICA Y**  
**QUÍMICA**  
**COORDINACIÓN DEPARTAMENTAL DE EXAMEN DE FONDO**  
**ÁREA QUÍMICA**

Certificado de acuse  
de recibo registro(s):  
MX/E/2019/085677

Expediente de Patente MX/a/2014/016109

**Asunto:** Procede el otorgamiento.

Ciudad de México, a 13 de julio de 2020.

**Lorena Nohemí GONZÁLEZ PACHECO**  
**Apoderado de**  
**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
Av. Pedro de Alba S/N, Torre de Rectoría, Piso 4  
Col. Ciudad Universitaria  
66455, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México

No. Folio: **30375**

REF: Su solicitud No. MX/a/2014/016109 de Patente presentada el 19 de diciembre de 2014.

En relación con la solicitud arriba indicada, comunico a usted que una vez satisfecho lo dispuesto en los arts. 38, 50 y 52 de la Ley de la Propiedad Industrial (LPI), se ha efectuado el examen de fondo previsto por el artículo 53 de la citada Ley y se cumplen los requisitos establecidos por los artículos 16 y demás relativos de dicha Ley y su Reglamento por lo que es procedente el otorgamiento de la patente respectiva. En consecuencia, de acuerdo con el artículo 57 de la LPI, se le requiere para que efectúe el pago por la expedición del título y las anualidades correspondiente a este año calendario y las de los cuatro siguientes, efectuándose por quinquenios y por año calendario completo, pudiendo pagar dos o más quinquenios en forma anticipada, de conformidad con el tercero y cuarto párrafos del artículo segundo de las Disposiciones Generales de la tarifa vigente y exhiba el comprobante de pago correspondiente a fin de expedirle el Título de Patente.

Para cumplir lo anterior, se le concede un plazo de dos meses, contado a partir del día hábil siguiente a la fecha en que se le notifique el presente oficio en términos de lo dispuesto por el artículo 184 de la LPI, mismo que podrá extenderse por un plazo adicional de dos meses conforme lo señala el artículo 58 de la LPI, comprobando el pago del artículo 31 de la tarifa vigente por cada mes adicional, apercibido que de no hacerlo dentro del plazo inicial o adicional antes precisados, su solicitud se considerará abandonada.

La suscrita autoridad firma el presente oficio con fundamento en los artículos 6º fracciones III y XI y



MX/2020/30375

[www.gob.mx/impi](http://www.gob.mx/impi)

Arenal No. 550, Pueblo Santa María Tepepan, Ciudad de México, C.P. 16020. CDMX  
Creatividad para el Bienestar



**2020**  
**LEONA VICARIO**  
BENEMÉRITA MADRE DE LA PATRIA





**DIRECCIÓN DIVISIONAL DE PATENTES**  
**SUBDIRECCIÓN DIVISIONAL DE EXAMEN DE FONDO DE**  
**PATENTES ÁREAS BIOTECNOLÓGICA, FARMACÉUTICA Y**  
**QUÍMICA**  
**COORDINACIÓN DEPARTAMENTAL DE EXAMEN DE FONDO**  
**ÁREA QUÍMICA**

7° bis 2 de la Ley de la Propiedad Industrial; artículos 1°, 3° fracción V inciso a) sub inciso ii) primer guión, 4° y 12° fracciones I, II, III, IV y VI del Reglamento del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial; artículos 1°, 3°, 5° fracción V inciso a) sub inciso ii) primer guión, 16 fracciones I, II, III, IV y VI y 30 del Estatuto Orgánico del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial; 1°, 3° y 5° incisos d), e) e i) y penúltimo párrafo del Acuerdo que delega facultades en los Directores Generales Adjuntos, Coordinador, Directores Divisionales, Titulares de las Oficinas Regionales, Subdirectores Divisionales, Coordinadores Departamentales y otros subalternos del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial.

El presente documento electrónico ha sido firmado mediante el uso de la firma electrónica avanzada por el servidor público competente, amparada por un certificado digital vigente a la fecha de su elaboración, y es válido de conformidad con lo dispuesto en los artículos 7 y 9 fracción I de la Ley de Firma Electrónica Avanzada y artículo 12 de su Reglamento.

El presente documento electrónico, su integridad y autoría, se podrá comprobar en [www.gob.mx/impj](http://www.gob.mx/impj).

Asimismo, se emitió conforme lo previsto por los artículos 1° fracción III; 2° fracción VI; 37, 38 y 39 del Acuerdo por el que se establecen los Lineamientos en materia de Servicios Electrónicos del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial, en los trámites que se indican.

**ATENTAMENTE**  
**COORDINADOR DEPARTAMENTAL DE**  
**EXAMEN DE FONDO ÁREA QUÍMICA**  
**OCIEL ESAÚ ANDRADE MENESES**

OEAM/SJC/2020



**Cadena Original**

OCIEL ESAÚ ANDRADE MENESES|00001000000405419968|Servicio de Administración Tributaria|1698|QUI|MX/2020/30375|MX/a/2014/016109|Cita a pago LPI|214|SJC|Pág(s) 2|ovYD|J5v+bx2OzrQB98v+FagYuN0=

**Sello Digital**

DYGs8cjAB5lhW6QntPvcM0tKqImNs0AkobSfatvPvnrph9w6XluG1cvVswGR  
5FgXc8kSZ3uxZKVXeVnj7povlUmklEmzjERFS0gGDsxbqEnDPVFxjQLKwKm4  
GClOhWTWch4Q5CBTSZsaZz1qq/5eqDBahET1rkFVU8UkoLBsqGk3OiaTIZc  
sNk26hpP6+vSeS50fr70GdGoy2rFwyAnjOoK/G8llk/lbxBkywP8eZodqX3X  
RYKrcySfw3TTgzl89QJj/SMDIj1p/Sol0VgnB7IhA+t9DqMX/da2STW9HCL  
ORjldkNGHUY+7nmYoLp58iPoV4G2uZoWDqbhV8GxQ==





**ECONOMÍA**  
SECRETARÍA DE ECONOMÍA



**IMPI**  
INSTITUTO MEXICANO  
DE LA PROPIEDAD  
INDUSTRIAL

**DIRECCIÓN DIVISIONAL DE PATENTES**  
**SUBDIRECCIÓN DIVISIONAL DE EXAMEN DE FONDO DE**  
**PATENTES ÁREAS BIOTECNOLÓGICA, FARMACÉUTICA Y**  
**QUÍMICA**  
**COORDINACIÓN DEPARTAMENTAL DE EXAMEN DE FONDO**  
**ÁREA QUÍMICA**

Certificado de acuse  
de recibo registro(s):  
MX/E/2019/081581

Expediente de Patente MX/a/2014/016095

**Asunto:** Procede el otorgamiento.

Ciudad de México, a 23 de marzo de 2020.

Lorena Nohemí GONZÁLEZ PACHECO  
Apoderado de  
UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON  
Av. Pedro de Alba S/N, Torre de Rectoría, Piso 4  
Col. Ciudad Universitaria  
66455, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México

No. Folio: **25807**

REF: Su solicitud No. MX/a/2014/016095 de Patente presentada el 19 de diciembre de 2014.

En relación con la solicitud arriba indicada, comunico a usted que una vez satisfecho lo dispuesto en los arts. 38, 50 y 52 de la Ley de la Propiedad Industrial (LPI), se ha efectuado el examen de fondo previsto por el artículo 53 de la citada Ley y se cumplen los requisitos establecidos por los artículos 16 y demás relativos de dicha Ley y su Reglamento por lo que es procedente el otorgamiento de la patente respectiva. En consecuencia, de acuerdo con el artículo 57 de la LPI, se le requiere para que efectúe el pago por la expedición del título y las anualidades correspondiente a este año calendario y las de los cuatro siguientes, efectuándose por quinquenios y por año calendario completo, pudiendo pagar dos o más quinquenios en forma anticipada, de conformidad con el tercero y cuarto párrafos del artículo segundo de las Disposiciones Generales de la tarifa vigente y exhiba el comprobante de pago correspondiente a fin de expedirle el Título de Patente.

Para cumplir lo anterior, se le concede un plazo de dos meses, contado a partir del día hábil siguiente a la fecha en que se le notifique el presente oficio en términos de lo dispuesto por el artículo 184 de la LPI, mismo que podrá extenderse por un plazo adicional de dos meses conforme lo señala el artículo 58 de la LPI, comprobando el pago del artículo 31 de la tarifa vigente por cada mes adicional, apercibido que de no hacerlo dentro del plazo inicial o adicional antes precisados, su solicitud se considerará abandonada.



MX/2020/25807

[www.gob.mx/impi](http://www.gob.mx/impi)

Arenal No. 550, Pueblo Santa María Tepepan, Ciudad de México, C.P. 16020. CDMX  
Creatividad para el Bienestar



**2020**  
Año de  
**LEONA VICARIO**  
Benemérita Madre de la Patria





**ECONOMÍA**  
SECRETARÍA DE ECONOMÍA



**IMPI**  
INSTITUTO MEXICANO  
DE LA PROPIEDAD  
INDUSTRIAL

**DIRECCIÓN DIVISIONAL DE PATENTES**  
**SUBDIRECCIÓN DIVISIONAL DE EXAMEN DE FONDO DE**  
**PATENTES ÁREAS BIOTECNOLÓGICA, FARMACÉUTICA Y**  
**QUÍMICA**  
**COORDINACIÓN DEPARTAMENTAL DE EXAMEN DE FONDO**  
**ÁREA QUÍMICA**

La suscrita autoridad firma el presente oficio con fundamento en los artículos 6º fracciones III y XI y 7º bis 2 de la Ley de la Propiedad Industrial; artículos 1º, 3º fracción V inciso a) sub inciso ii) primer guión, 4º y 12º fracciones I, II, III, IV y VI del Reglamento del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial; artículos 1º, 3º, 5º fracción V inciso a) sub inciso ii) primer guión, 16 fracciones I, II, III, IV y VI y 30 del Estatuto Orgánico del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial; 1º, 3º y 5º incisos d), e) e i) y penúltimo párrafo del Acuerdo que delega facultades en los Directores Generales Adjuntos, Coordinador, Directores Divisionales, Titulares de las Oficinas Regionales, Subdirectores Divisionales, Coordinadores Departamentales y otros subalternos del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial.

El presente documento electrónico ha sido firmado mediante el uso de la firma electrónica avanzada por el servidor público competente, amparada por un certificado digital vigente a la fecha de su elaboración, y es válido de conformidad con lo dispuesto en los artículos 7 y 9 fracción I de la Ley de Firma Electrónica Avanzada y artículo 12 de su Reglamento.

El presente documento electrónico, su integridad y autoría, se podrá comprobar en [www.gob.mx/impi](http://www.gob.mx/impi).

Asimismo, se emitió conforme lo previsto por los artículos 1º fracción III; 2º fracción VI; 37, 38 y 39 del Acuerdo por el que se establecen los Lineamientos en materia de Servicios Electrónicos del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial, en los trámites que se indican.

**ATENTAMENTE**  
**COORDINADOR DEPARTAMENTAL DE**  
**EXAMEN DE FONDO ÁREA QUÍMICA**  
**OCIEL ESAÚ ANDRADE MENESES**

OEAM/SJC/2020



Cadena Original

OCIEL ESAÚ ANDRADE MENESES|00001000000405419968|Servicio de Administración Tributaria|1698|QUI|MX/2020/25807|MX/a/2014/016095|Cita a pago LPI|214|SJC|Pág(s) 2|Q5ruQBiveHJIHRhscELWDicnlE=

Sello Digital

Ub34nflkDaCWQYuXbNI0HmmTs4OMned7gfbuedknYMLqloYE0MPqLwyJbf  
hH hzygnnFBltzYuQ2OAtOP3pypOYH0hoipLFKtsxCvUFAoMapH0IRagoxfq77  
EQI8bIKiunz1WhwoppDuENIYSW8V0I974IYqdReZ/WzeVYegIVJTJ6/5p0PW  
/VcZzX5m30aCpKFhDmxDDUODnqQnQ0LQc/oSUHVyKx/zjfoQbvXrQDtqG/V  
7  
pn4J3V1nW77F49qH2wITcFyMUmBP9q3kophV2Yb8NxxzJw7wq1gyVCLVgpu  
W s6yzEzrBIRV0FIJcDcGxcbl/EL8Qp5HNNHQB7S4JyQ==

MX/2020/25807

Pág. 2



**2020**  
LEONA VICARIO  
BENEMÉRITA MADRE DE LA PATRIA

## BIBLIOGRAFÍA

1. Tang, CW, VanSlyke SA; *Appl. Phys. Lett.*; 51; 913-915 (**1987**)
2. Inzelt G; *Conducting Polymers: A New Era in Electrochemistry. Monographs in Electrochemistry.* (Springer, **2008**) p. 265–267
3. The Nobel Prize in Chemistry 2000, <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2000/summary/>. Consultado el 31 de Julio de 2020.
4. Cowie JMG, Arrighi V; *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*; 3era edición (CRC Press, Boca Raton, FL, **2008**) p. 465-487.
5. Bower DI; *An introduction to Polymer Physics*; 1era edición (Cambridge University Press, Cambridge, UK., **2002**) p. 275-277.
6. Ball P; *Made to Measure: New Materials for the 21st Century*; 4ta edición (Princeton University Press, Princeton, NJ, **1999**) p. 379-383.
7. González VA, Cabriaes RC, Moggio I, Arias E; *Polym Bull*; 58(4); 627-634; (**2007**).
8. Strobl G; *The Physics of Polymers*; 3era edición (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Alemania, 2007) p. 287-312.
9. Salaneck WR, Friend RH, Brédas RL; *Physics Reports*; 319; 231-251 (**1999**).
10. Hashim A; *Nanowires - Implementations and Applications*; 1era edición (InTech, Rijeka, Croatia, **2011**) p. 439.
11. Chiang CK, Park YW, Heeger AJ, Shirakawa H, Louis EJ, MacDiarmid AG; *Phys Rev Lett*; 39; 1098-1101 (**1977**).
12. Burroughes JH, Bradley DDC, Brown AR, Marks RN, Mackay K, Friend RH, Burns PL, Holmes AB; *Nature*; 347; 539-541(**1990**)
13. Carragher C; *Polymer Chemistry*; 7ma edición (CRC Press, Boca Raton, FL, **2008**) p. 456-462.

14. Skotheim TA, Elsenbaumer RL, Reynolds J; *Handbook of Conducting Polymers*, 2da edición (Marcel Dekker: New York, NY, **1998**) p. 1-6 – 1-65.
15. Kraft A, Grimsdale AC, Holmes AB; *Angew Chem*; **37**; 402-428 (**1998**).
16. Kwon JH, An JY, Jang H, Choi S, Chung DS, Lee MJ, Cha, HJ, Park JH, Park CE, Kim YH; *J Polym Sci A*; **49**(5); 1119-1128 (**2011**).
17. Ball, P. *Made to Measure: New Materials for the 21st Century*; 4ta edición (Princeton University Press: Princeton, NJ, **1997**) p. 379-383.
18. Chang SC, Liu J, Bharathan J, Yang Y, Onohara J, Kido J; *Adv Mater*; **11**; 734-737 (**1997**).
19. Andersen T, Dam H, Hösel M, Carlé J, Trofod T, Gevorgyan S, Andreasen J, Adams J, Li N, Machui F, Spyropoulos G, Ameri T, Lemaître N, Legros M, Scheel A, Gaiser D, Kreul K, Berny S, Krebs F; *Energy & Environmental Science*; **7**; 2925-2933 (**2014**).
20. Chen S, Zhang Q, Zhang J, Gu J, Zhang Li; *Sensors and Actuators B*; **149**, 155-160 (**2010**).
21. Del Rosso P, Almassio M, Palomar G, Garay R; *Sensors and Actuators B*; **160**; 524-532 (**2011**).
22. Pron A, Rannou P; *Prog Polym Sci*; **27**; 135-190 (**2002**).
23. Edwards JH, Feast WJ; *Polymer*; **21**; 595-596 (**1980**).
24. Gorman CB, Ginsburg EJ, Grubbs RH; *J. Am. Chem. Soc.*; **115**, 1397–1409 (**1993**).
25. Yu CY, Turner ML; *Angew. Chem. Int. Ed.*; **45**, 7797–7800 (**2006**).
26. Wagaman MW, Grubbs RH; *Macromolecules*; **30**; 3978–3985 (**1997**).
27. Burn PL, Bradley DDC, Friend RH, Halliday DA, Holmes AB, Jackson RW, Kraft A; *J. Chem. Soc.- Perkin Trans.*; **1**, 3225–3231 (**1992**).
28. Son S, Lovinger AJ, Galvin ME; *Polym. Mater. Sci. Eng.*; **72**, 567–568 (**1995**).
29. Henckens A, Duyssens I, Lutsen L, Vanderzande D, Cleij TJ; *Polymer*; **47**, 123–131 (**2006**).

30. Gilch HG, Wheelwright WL; J. Polym. Sci. Part A-1: Polym. Chem.; **4**, 1337–1349 (**1966**).
31. Neef CJ, Ferraris JP; Macromolecules; **33**, 2311–2314 (**2000**).
32. Seyler H, Jones DJ, Holmes AB, Wong WWH; Chem. Commun.; **48**, 1598–1600 (**2012**).
33. McDonald RN, Campbell TW; J. Am. Chem. Soc.; **82**, 4669–4671 (**1960**).
34. Pinto MR, Hua B, Karasza FE, Akcelrud L; Polymer; **41**; 8095-8102 (**2000**).
35. Hörhold VHH, Opfermann J; Die Makromolekulare Chemie; **131**, 105–132 (**1970**).
36. KA Vishnumurthy, MS Sunitha, K Safakath, R Philip, AV Adhikari; Polymer; **52**(19); 4174-4183 (2011).
37. Lenz RW, Handlovits CE; J. Org. Chem.; **25**, 813–817 (**1960**).
38. KA Vishnumurthy, MS Sunitha, AV Adhikari; European Polymer Journal; **48**(9); 1575-1585 (**2012**).
39. Grimsdale AC, Leok Chan K, Martin RE, Jokisz PG, Holmes AB; Chem. Rev.; **109**; 897–1091 (**2009**).
40. Kowalski S, Allard S, Zilberberg K, Riedl T, Scherf, U; Progress in Polymer Science; **38** (12); 1805-1814 (**2013**).
41. Rudenko AE, Thompson BC; J Polym. Sci. Part A: -Polym. Chem.; **53**, 135–147 (**2015**).
42. Muramatsu Y, Yamamoto T, Hayakawa T, Koinuma H; App Surf Sci; **180**; 319-326 (**2002**).
43. Waltman RJ, Bargon J; Canadian J. Chem.; **64**, 76–95 (**1986**).
44. Toshima N, Hara S; Prog. Polym. Sci.; **20**, 155–183 (**1995**).
45. McCullough RD, Lowe RD; J. Chem. Soc., Chem. Commun.; **1**; 70–72 (**1992**).
46. McCullough RD, Lowe RD, Jayaraman M, Anderson DL; J. Org. Chem. **58**; 904–912 (**1993**).
47. Chen TA, Rieke RD; J. Am. Chem. Soc.; **114**; 10087–10088 (**1992**).

48. Iovu MC, Sheina EE, Gil RR, McCullough RD; *Macromolecules*; **38**; 8649–8656 (**2005**).
49. Babudri F, Farinola GM, Naso F; *J. Mater. Chem.*; **14**; 11–34 (**2004**).
50. Marzano G, Ciasca CV, Babudri F, Bianchi G, Pellegrino A, Po R, Farinola GM; *Eur. J. Org. Chem.*; **2014**, 6583–6614 (**2014**).
51. Miyaura N, Suzuki A; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*; 866–867 (**1979**).
52. Li Y, Sonar P, Murphy L, Hong W; *Energ. Environ. Sci.*; **6**; 1684–1710 (**2013**).
53. Stille JK; *Angew. Chem. Inter. Edition*; **25**, 508–524 (**1986**).
54. Zhang X, Richter LJ, DeLongchamp DM, Kline RJ, Hammond MR, McCulloch I, Heeney M, Ashraf RS, Smith JN, Anthopoulos TD, Schroeder B, Geerts YH, Fischer DA, Toney MF; *J. Am. Chem. Soc.*; **133**; 15073–15084 (**2011**).
55. Hu C, Wu Z, Cao K, Sun B, Zhang Q; *Polymer*; **54**; 1098–1105 (**2013**).
56. Yamamoto T, Morita A, Miyazaki Y, Maruyama T, Wakayama H, Zhou ZH, Nakamura Y, Kanbara T, Sasaki S, Kubota K; *Macromolecules*; **25**; 1214–1223 (**1992**).
57. Li Y, Sun B, Sonar P, Singh SP; *Org. Electron.*; **13**; 1606 – 1613 (**2012**).
58. Sonogashira K, Tohda Y, Hagihara N; *Tetrahedron Lett.*; **16**; 4467 – 4470 (**1975**).
59. Tang M, Zhu S, Liu Z, Jiang C, Wu Y, Li H, Wang B, Wang E, Ma J, Wang C; *Chem*, **4(11)**, 2600–2614 (**2018**).
60. Yang L, Zhou H, You W; *J. Phys. Chem. C*; **114**; 16793–16800 (**2012**).
61. Gadisa A, Oosterbaan WD, Vandewal K, Bolsee J-C, Bertho S, D'haen J, Lutsen L, Vanderzande D, Manca JV; *Adv. Funct. Mater.*; **19**; 3300–3306 (**2009**).
62. Zhang Z, Li Y; *Sci. China Chem.*; **58**; 192–209 (**2015**).
63. Carey FA; *Química Orgánica*, 6ta ed. (McGrawHill, México, D.F., **2006**) p. 769–775.
64. Satrawala N, Sharma KN, Matsinha LC, Maqeda L, Siangwata S, Smith GS, Joshi RK; *Tetrahedron Letters*; **58(28)**; 2761–2764 (**2017**).

65. Wagh DP, Yadav GD; *Molecular Catalysis*; 459; 119-128 **(2018)**.
66. Komura K, Itsuno S, Ito K; *Chem Commun*, 35–36 **(1999)**
67. Achelle S, Nouria I, Pfaffinger B, Ramondenc Y, Plé N, Rodríguez-López J; *J Org Chem*; 74; 3711–3717 **(2009)**.
68. Zhao YC, Zhou D, Chen Q, Zhang XJ, Bian N, Qi AD, Han BH; *Macromolecules*; 44; 6382–6388 **(2011)**.
69. Zhang G, Dai Y, Liu Y, Liu J, Lu H, Qiu L, Cho K; *Polym. Chem.*; 8; 3448-3456 **(2017)**.
70. González V, Cabriaes R, Moggio I, Arias E; *Polymer Bull.*; 58(4); 627-634 **(2007)**.
71. Cao H, Bauer N, Bi S, Li D, You W, Rupa PA; *European Polymer Journal*; 104; 157-163 **(2018)**.
72. Singh JP, Saha U, Goswami T; *Synthetic Metals*; 162; 1240–1254 **(2012)**.
73. Ratvijitvech T, Dawson R, Laybourn A, Khimyak YZ, Adams DJ, Cooper AI; *Polymer*; 55(1); 321-325 **(2014)**.
74. Esquivel R, “Síntesis de Dos Polímeros Luminiscentes y su Aplicación en la Construcción de OLED’s”, M.C. Tesis, Universidad Autónoma de Nuevo León, **(2009)**
75. Vahlenkamp T, Wegner G; *Macromolecular Chemistry and Physics*; 195; 1933 – 1952 **(1994)**
76. Grummitt O, Buck A; *Organic Synthesis*; 24; 30-35; **(1944)**
77. Bream RN, Ley SV, McDermott B, Procopiou PA; *J Chem Soc Perkin Trans 1*; 2237 – 2242 **(2012)**.
78. Esquivel R, “Obtención de oligómeros y polímeros electroluminiscentes via reacciones de Claisen-Schmidt y Wittig”, Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Nuevo León **(2013)**.
79. Li JT, Li XL, Li TS; *Ultrasonics Sonochemistry*; 13; 200–202 **(2002)**.
80. Damljanovic I, Vukicevic M, Vukicevic R; *Monatshefte für Chemie*; 137; 301–305 (2006).

81. Coates J; "Interpretation of Infrared Spectra: A Practical Approach"; In Encyclopedia of Analytical Chemistry; Meyers RA (Ed); John Wiley & Sons Ltd.; Chichester, 10881-10882. **(2000)**.
82. Alves M, Calado H, Donnici C, Matencio T; J Braz Chem Soc; 22(2); 248–256 **(2011)**.
83. Shirakawa H, Louis EJ, MacDiarmid AG, Chiang CK, Heeger AJ, J Chem Soc Chem Comm; 579 **(1977)**.
84. Berlman IB; "Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules", Academic Press, N.Y. **(1971)**
85. Fletcher A; Photochemistry and Photobiology; 9(5); 439 – 444 **(1969)**.